



Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman

Constance Toulouse

► To cite this version:

Constance Toulouse. Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS179 . tel-01377474

HAL Id: tel-01377474

<https://theses.hal.science/tel-01377474>

Submitted on 7 Oct 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2016SACLS179

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ PARIS SUD

ÉCOLE DOCTORALE N°564
Physique en Ile-de-France

Spécialité de doctorat : Physique

Par

Mme Constance Toulouse

**MATÉRIAUX MULTIFERROÏQUES : STRUCTURE, ORDRES ET
COUPLAGES. UNE ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN**

Thèse présentée et soutenue à Paris, le 14 juin 2016 :

JURY

Philippe MENDELS	Professeur - Université Paris-Sud	Président du jury
Niels KELLER	Directeur de Recherche - Université Versailles-S ^t Quentin	Rapporteur
Leonardo DEGIORGI	Professeur - ETH Zürich	Rapporteur
Ricardo LOBO	Directeur de Recherche - ESPCI	Examineur
Matthieu LE TACON	Professeur - Karlsruhe Institute of Technology	Examineur
Stéphane PAILHÈS	Maître de conférences - Université Lyon I	Examineur
Alain SACUTO	Professeur - Université Paris Diderot	Co-directeur de thèse
Maximilien CAZAYOUS	Professeur - Université Paris Diderot	Directeur de thèse

Remerciements

La préparation et l'écriture d'une thèse est un passage initiatique que tout apprenti-chercheur se doit de traverser avant d'être accepté par la communauté scientifique comme un chercheur à part entière. Ce n'est pas une tâche simple et il faut aller à la rencontre de soi-même, de son mode de fonctionnement sous pression (sans mauvais jeu de mots avec la physique) et de ses exigences (qu'on doit malheureusement revoir à la baisse pour rendre un manuscrit en une période finie de temps!). Un passage par le feu en quelque sorte.

Cette tâche ne peut s'accomplir sans le soutien et les apports de personnes qu'il convient de remercier ici pour rendre justice au travail multiple dont ce manuscrit est le fruit.

Mes premiers remerciements vont bien évidemment aux personnes ayant rendu possible cette aventure scientifique de presque quatre années, à savoir à mon directeur de thèse, Maximilien Cazayous, pour sa confiance, pour son humour caustique, pour les multiples sujets scientifiques qu'il m'a permis de découvrir et les collaborations scientifiques qui en ont découlé, ainsi qu'à Alain Sacuto, mon co-directeur de thèse, qui m'a accueillie dans son équipe et a eu à cœur de me permettre de terminer ma rédaction dans les meilleures conditions.

Je tiens également à remercier les autres membres de cette équipe de recherche : Marie-Aude Méasson pour son soutien scientifique et son encadrement sur mes débuts en pression hydrostatique (en particulier sur la manip maudite sur TbMnO_3 où j'ai connu quelques moments de solitude) et pour ses encouragements de fin de rédaction, ainsi que Yann Gallais pour les discussions scientifiques diverses et ses blagues lors de la traditionnelle pause thé quotidienne.

Ces remerciements s'adressent aussi à la DGA et à l'école doctorale 107 qui ont financé cette thèse et en particulier à Rose-Marie Sauvage, qui a suivi mes travaux pendant ma thèse en tant que tutrice DGA. Merci également à Carlo Sirtori, pour son accueil au sein du laboratoire et à Anne Servouze pour son efficacité légendaire et la bienveillance avec laquelle elle veille sur nous.

Mes remerciements vont ensuite à ceux sans lesquels l'étape décisive et finale de la soutenance n'aurait pu être réussie : les membres de mon jury de thèse, que je remercie pour les belles discussions scientifiques lors des questions post-présentation de soutenance. Je tiens particulièrement à remercier mes deux rapporteurs, Niels Keller et Leonardo Degiorgi, pour leur lecture attentive et leur retour très positif sur mon manuscrit. Ma gratitude va également aux quatre autres membres extérieurs de mon jury : Philippe Mendels, pour avoir présidé le

jury de soutenance, Stéphane Pailhès, pour ses remarques et ses questions, Ricardo Lobo, pour son humour qui a détendu l'atmosphère pré-soutenance, Matthieu Le Tacon pour sa relecture minutieuse et ses remarques judicieuses sur mon manuscrit. Merci à eux, en particulier, pour leur patience et leur bonne humeur lors des 30 interminables minutes sans vidéo-projecteur du début de soutenance !

Parmi les personnes sans lesquelles les travaux scientifiques présentés dans cette thèse ne pourraient être aussi complets et poussés, les chercheuses et chercheurs avec lequel-le-s j'ai eu la chance de pouvoir collaborer ont ma plus complète et sincère reconnaissance.

Merci ainsi à Manuel Bibès, Agnès Barthélémy et Daniel Sando pour la synthèse et la caractérisation des films minces de ferrite de Bismuth que j'ai pu étudier pendant cette thèse et pour la collaboration pour l'écriture de notre papier. Ce papier doit également beaucoup aux contributions d'Anatoly Zvezdin et de Brahim Dkhil pour les calculs d'énergie libre et les simulations par Hamiltonien effectif ainsi qu'à Jean Jurazsek et Arsène Agbelele pour les mesures Mössbauer.

Je souhaite remercier Dorothée Colson pour la synthèse de monocristaux de BiFeO_3 de très grande qualité pour nos mesures sous pression hydrostatiques, ainsi que Gilles Lemarchand et Pascal Munsch pour les multiples chargement de cellule à Jussieu. Merci également à Rogério de Sousa pour ses calculs d'énergie libre pour expliquer le comportement des ondes de spin de la ferrite de Bismuth sous pression et pour les nombreuses interactions scientifiques que nous avons eues lors de l'ajustement des data. Je remercie aussi Laurent Bellaïche et Dawei Wang pour les simulations de Hamiltonien effectif et ce dernier en particulier pour le soin apporté à l'explication détaillée de ces calculs et la disponibilité pour répondre à nos questions à des heures indues (décalage horaire aidant).

En ce qui concerne les travaux sur les manganites de Terre-rare, je tiens à remercier Loïc Pinsard et les Professeurs Sang-Wook Cheong et Hideaki Sakata pour nous avoir fourni, respectivement, nos échantillons de h-YMnO_3 , YbMnO_3 et TbMnO_3 ainsi que Christine Martin pour les échantillons monocristallins de "grande taille" et de très haute qualité de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ avec lesquels j'ai passé de nombreuses heures en tête à tête.

Enfin, mes remerciements chaleureux vont à l'équipe de Grenoble pour les deux collaborations de grande qualité humaine et scientifique que nous avons menées : Laura Chaix, Sophie Debrion & Virginie Simonet, pour les mesures THz, ainsi que Sylvain Petit (du CEA) pour les simulations de branches de magnons. Merci pour les nombreuses séances de discussions lors de la rédaction de l'article sur YMnO_3 . Merci également pour la collaboration fructueuse sur le langasite de Fer au Niobium, avec le concours de Marie-Bernadette Lepetit (merci tout particulièrement à cette dernière pour le temps passé en conversations téléphoniques pour démêler tous ces modes de phonons), de Florence Levy-Bertrand et de Hamdi Barkaoui. Merci également à Pascale Roy pour l'accueil sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

Tout expérimentateur qui se respecte connaît en outre les déboires divers que les pièces mal ajustées lui font subir et je tiens à remercier les deux membres de notre atelier mécanique : Martial Nicolas et Patrick Lepert, pour les heures passées à ajuster et fabriquer notre porte-cellules et diverses pièces. Merci également à Richard Diot pour l'approvisionnement constant en azote liquide et en fournitures diverses qui nous a souvent fait gagner un temps

précieux, ainsi qu'à Jocelyne Moreau et Sandine Di Concetto, du service financier, pour leur efficacité et leur gentillesse.

Un tel travail n'aurait pas été possible sans un environnement humain pour cultiver l'enthousiasme et l'envie de continuer et c'est là que les amis, la famille et les collègues doctorants et stagiaires interviennent et représentent une part importante, bien qu'invisible, de ce manuscrit.

Je tiens d'abord à remercier les "anciens" du thésarium¹ 645B qui ont vu mes premiers pas (enthousiastes) de doctorante et l'inévitable découragement de fin de première année (avec les premières manip qui ne marchent pas) : Jiaji, avec qui j'ai eu l'occasion de travailler la première année, pour sa bonne humeur, Loïc, pour son rôle de commère et l'application et la constance avec laquelle il a alimenté les rumeurs de notre thésarium, Luc, pour les souvenirs hauts en couleur de début de thèse où on a pu réapprendre que les chenilles se métamorphosaient en papillons, Philippe, pour son amitié et les discussions lorsque la démotivation venait nous rendre visite, les deux Alexandres, l'un pour être une référence vivante du mauvais goût humoristique et l'autre pour avoir été voisins de bureau et pour toutes les discussions autour des gâteaux d'Hélène (merci d'ailleurs à Sophie pour son rire communicatif et son flair imparable en ce qui concerne les types MBTI).

Viennent ensuite mes contemporains : Hélène, que je remercie pour sa gentillesse et son attention aux autres² ainsi que les fous-rires et les soirées passées au labo (en particulier une certaine soirée pizza avec Siham), Siham, pour sa présence énergique et les longues discussions (en particulier lors de nos partages de chambre en conférences), Elisa, avec qui on a parcouru un bout de chemin depuis la licence (!), J-B, fêtard invétéré de bonne compagnie à qui je souhaite le meilleur en tant que CEO.

Merci enfin aux "petits jeunes" (dont la plupart ont d'ailleurs le même âge) : Pierre, avec qui on est allé en concert la première année et à qui je souhaite bon courage pour la fin de thèse, Tom, pour le nombre de capsules de café et de cigarettes que je lui ai taxé et en souvenir des spectacles surprenants que nous réservent parfois les bords de Seine, Romain, pour les fous-rires et le soutien en toute fin de rédaction qui m'a permis de passer ce moment galère avec le sourire (ou presque), Charlotte, à qui je souhaite une bonne soutenance (ça se rapproche !) et à tous les autres, Bastien, Andreas, Adrien, Adrian, Yassir, Dimitri, Ian (et tous ceux que je peux avoir oubliés dans cette liste qui s'espère exhaustive mais ne l'est sans doute pas).

Enfin, les derniers mais non les moindres, je remercie famille et amis qui ont été là pour moi pendant ces années de thèse et en particulier lors de mes ennuis de santé de cette dernière année et lors du marathon de fin de rédaction.

Merci d'abord à ceux de la première heure, à la Kolloke du KB, qui a suivi mes débuts dans la recherche, aux copains des shadowforums et à Géno, qui nous manquera beaucoup

1. C'est ainsi que nous appelons notre bureau en open space, qui, vu de l'extérieur ressemble fortement à un aquarium à thésards. En témoignent d'ailleurs les petits gâteaux et sachets de thé (ou capsules de café selon les écoles) qui y sont régulièrement approvisionnés afin de garder lesdits thésards en état de fonctionnement.

2. En témoignent les gâteaux sus-cités.

et dont mon dernier souvenir restera sa présence à ma soutenance. Merci à Jonathan, pour les moments passés ensemble sur BFO (à faire et re-faire les figures, entre autres), pour son soutien et pour ses encouragements tout au long de la rédaction sur la qualité de mon travail (eh oui, tu avais raison!) et pour le template L^AT_EX avec lequel ce manuscrit a commencé.

Merci à David, pour son amitié fidèle et constante, pour les multiples discussions passionnées, pour les échanges musicaux et moins musicaux³, pour le soutien pré-soutenance et pour le court-métrage en stop-motion de grande qualité qu'on a pu monter en compagnie de Romain⁴ et qui restera dans les mémoires. Merci à Romain pour sa présence à ma soutenance et dans les moments rudes qui ont suivi (la vie est farceuse parfois!) et les moins rudes qui suivront sans doute. Je tiens également à remercier Alexos Bick (et sa soeur Valentonne qui a pris le relai) pour leur soutien militaire efficace pour la motivation des derniers combats rédactionnels.

Un grand merci à tous les amis qui ont pu venir à la soutenance et au pot de thèse et qui m'ont entourée : Arianne (ma plus vieille amie!), Amandine, Jude, Fred, Hush, Laure, et tant d'autres...

Merci enfin à mes parents, qui m'ont soutenue l'an dernier avec beaucoup de bienveillance : Marianne pour m'avoir emmenée en Normandie pour commencer ma rédaction dans de bonnes conditions et pour avoir veillé sur moi quand j'étais au plus bas, Ivan pour le soutien des troupes lors des mois de rédaction (en particulier par hot-line téléphonique) et Solal, super-frangin, pour avoir eu le courage et la motivation d'assister à ma soutenance (et aux questions!).

3. Coucou!

4. Hey les gars!

Panta rhei ! (Tout coule⁵ !)
-Héraclite

5. On ne se baigne jamais deux fois dans le même fleuve.

Sommaire

Sommaire	vii
Introduction générale	1
1 Matériaux multiferroïques	6
1.1 Ordres ferroïques	6
1.1.1 Magnétisme	7
1.1.2 Ferroélectricité	14
1.2 Mécanismes à l'origine de la ferroélectricité	20
1.2.1 Problème d^0 versus d^n	20
1.2.2 Ferroélectricité induite par des paires isolées	21
1.2.3 Ferroélectricité induite par ordre de charge	21
1.2.4 Ferroélectricité d'origine géométrique	23
1.3 Ferroélectricité impropre d'origine magnétique et couplage magnéto-électrique	24
1.3.1 Couplage magnéto-électrique statique et interaction de Dzyaloshinskii Moriya inverse	24
1.3.2 Couplage magnéto-électrique dynamique : électromagnons	28
1.4 Le Raman : une technique adaptée à l'étude des ordres et des couplages mul- tiferroïques	30
2 Diffusion inélastique de la lumière : spectroscopie Raman	31
2.1 Processus de diffusion inélastique	32
2.2 Approche classique de la diffusion Raman	34
2.3 Approche quantique de la diffusion Raman	38
2.3.1 Hamiltonien du système : interaction lumière-matière et excitations du système	39
2.3.2 Probabilité de transition, densité électronique effective et vertex Raman	44
2.3.3 Section efficace, susceptibilité Raman et intensité Raman	45
2.4 Tenseur Raman et règles de sélections	46
2.5 Spectroscopie Raman	48
3 Dispositifs expérimentaux	51
3.1 Montage optique	51

3.1.1	Chemin optique de la lumière incidente et diffusée	51
3.1.2	Sources laser	53
3.1.3	Analyse spectrale de la lumière diffusée	54
3.2	Résolution expérimentale et échauffement laser	55
3.2.1	Résolution du spectromètre	55
3.2.2	Estimation de l'échauffement laser	56
3.3	Hautes Pression	58
3.3.1	Cellule de pression	59
3.3.2	Montage optique spécifique	61
3.4	Cryogénie et champs magnétiques	62
3.4.1	Cryostat à circuit fermé	62
3.4.2	Cryostat développé pour la pression	64
3.4.3	Cryostat ouvert à ^4He et application de forts champs magnétiques . .	65
4	Etude de la Ferrite de Bismuth sous contrainte	67
4.1	Introduction : propriétés et état de l'art dans BiFeO_3	67
4.1.1	BiFeO_3 monocristallin	67
4.1.2	Films de BiFeO_3	77
4.2	La contrainte épitaxiale comme moyen de contrôle du magnétisme dans les films minces de BiFeO_3	81
4.2.1	Synthèse et caractérisation des échantillons	82
4.2.2	Mesures Raman	83
4.2.3	Mesures Mössbauer	88
4.2.4	Description théorique	94
4.3	Films minces sous champ magnétique	99
4.3.1	Mesures	99
4.3.2	Théorie	102
4.4	Monocristaux de BiFeO_3 sous pression hydrostatique : effets sur la structure et le magnétisme	103
4.4.1	Etat de l'art du composé BiFeO_3 massif sous pression	103
4.4.2	Préparation et caractérisation des échantillons, détails expérimentaux	104
4.4.3	Résultats expérimentaux	108
4.4.4	Simulations de structure par Hamiltonien effectif	112
4.4.5	Calcul du magnétisme sous pression	116
4.5	Comparaison entre pression hydrostatique et contrainte épitaxiale	124
4.6	Conclusion	125
5	Manganites de Terres Rares hexagonales : h-RMnO_3	127
5.1	Introduction : présentation des manganites de Terre Rares hexagonales . . .	127
5.1.1	Couplages multiferroïques	130
5.2	Etude des excitations de spin et de réseau dans YbMnO_3	131
5.2.1	Présentation du composé	131
5.2.2	Echantillons, détails expérimentaux	133

5.2.3	Etude de la dynamique du réseau	133
5.2.4	Excitations magnétiques	137
5.3	Excitations magnétiques et phonons dans h-YMnO ₃	144
5.3.1	Présentation du composé	144
5.3.2	Détails expérimentaux	145
5.3.3	Modes de vibration du réseau	146
5.3.4	Magnétisme et excitations de basses énergies	149
5.4	Conclusion	158
6	Etude des excitations dans le langasite de Fer au Niobium Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄	159
6.1	Introduction : présentation et état de l'art du composé Ba ₃ NbFe ₃ Si ₂ O ₁₄ . . .	159
6.1.1	Propriétés structurales	159
6.1.2	Propriétés magnétiques	162
6.1.3	Multiferroïcité dans Ba ₃ NbFe ₃ Si ₂ O ₁₄	165
6.1.4	Motivations de notre étude	169
6.2	Etude des modes de vibration du réseau	169
6.2.1	Echantillons	169
6.2.2	Calcul des règles de sélection Raman	169
6.2.3	Identification des modes de phonons	174
6.2.4	Dépendances en température des modes de phonons Raman	179
6.2.5	Calculs ab-initio	181
6.3	Exploration des excitations de basse énergie	189
6.3.1	Mesures Raman à basse température	189
6.3.2	Dépendance en température	190
6.3.3	Mesures Raman sous champ magnétique	191
6.4	Conclusion et perspectives expérimentales	192
7	Deux composés de type II : CaMn₇O₁₂ et TbMnO₃	194
7.1	Introduction	194
7.2	Monocristaux de CaMn ₇ O ₁₂ : une observation des électromagnons par spectroscopie Raman	195
7.2.1	Présentation du composé et état de l'art	195
7.2.2	Détails expérimentaux	200
7.2.3	Observation des électromagnons	202
7.2.4	Conclusions et Perspectives	207
7.3	Etudes préliminaires de TbMnO ₃ sous champ électrique et sous pression : mesures Raman en conditions extrêmes	208
7.3.1	Présentation du composé et état de l'art	208
7.3.2	Mesures sous champ électrique	214
7.3.3	Mesures sous pression hydrostatique	218
7.4	Conclusions et Perspectives	225

Bibliographie	229
Annexe : Publications	247

Introduction générale

Il existe des matériaux dans lesquels des ordres magnétiques, électriques et élastiques peuvent coexister dans une même phase. Ces matériaux, appelés multiferroïques, peuvent présenter des couplages complexes entre ces ordres en interaction dont la compréhension est d'un intérêt fondamental en physique de la matière condensée. En effet, l'étude des diagrammes de phases complexes de tels matériaux permet d'apporter un éclairage sur les différentes interactions subtiles pouvant exister dans la matière et d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes en matière condensée dans leur ensemble.

L'étude des excitations existant dans les phases multiferroïques complexes peuvent nous renseigner sur les ordres aussi bien que sur leurs interactions et couplages. De la même manière que les excitations de vibration du réseau cristallin (phonons) ou que les excitations d'onde de spins (magnons) vont permettre de caractériser les structures cristallines et magnétiques des composés multiferroïques, il existe des excitations hybrides qui sont le reflet des couplages entre les différents ordres.

D'un point de vue applicatif, les matériaux multiferroïques sont des matériaux multifonctionnels par excellence puisqu'ils sont à l'intersection de plusieurs propriétés. L'interaction entre les ordres magnétiques et électriques représente un enjeu considérable dans les domaines de l'électronique de spin et de stockage de l'information. En effet, les technologies CMOS⁶ actuelles servant, entre autres, au traitement des données se heurtent à des problèmes de fabrication et de fonctionnement avec la miniaturisation des transistors. Les transistors actuels sont dans le domaine nanométrique avec une distance source-drain d'une vingtaine de nanomètres et des phénomènes quantiques apparaissent, phénomènes qui deviennent problématiques en dessous de cette taille. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles solutions et l'utilisation de grandeurs intrinsèquement quantiques comme le spin ou les ondes de spins pour coder l'information permet de lever cet obstacle. D'autre part les techniques actuelles de stockage de l'information avec des mémoires magnétiques (MRAM⁷) permettent d'inscrire l'information grâce à l'orientation de petits domaines ferromagnétiques. Pour écrire de tels domaines, il est habituellement nécessaire d'appliquer un champ magnétique. Dans ce cadre, créer des mémoires magnétiques modifiables par un champ électrique grâce au couplage magnéto-électrique existant dans certains multiferroïques permettrait un gain considérable d'énergie (l'application d'un champ magnétique nécessaire à retourner les

6. Complementary Metal Oxide Semiconductor

7. Magnetic Random Access Memory.

domaines de magnétiques demande en effet beaucoup d'énergie, environ 80 J.s^{-1}). De plus, l'extension spatiale des domaines magnétiques pourrait ainsi être réduite, un champ électrique pouvant s'appliquer via une pointe, de taille plus réduite que la "spire" nécessaire à l'application d'un champ magnétique.

Tout l'enjeu du travail de cette thèse a porté sur l'étude de certains composés multiferroïques et des différentes excitations qui y existent en jouant sur différents paramètres extérieurs comme les champs électriques, magnétiques ou la contrainte afin d'en sonder l'influence sur les ordres multiferroïques et leurs couplages. Je me suis intéressée en particulier au couplage magnéto-électrique et à certaines excitations hybrides qui en sont la signature dynamique : les électromagnons.

Le premier lien entre le magnétisme et l'électricité a été modélisé par James Clark Maxwell en 1865 lorsqu'il a formulé ses quatre célèbres équations gouvernant la dynamique des champs magnétiques et électriques et leur couplage avec les charges électriques [Maxwell, 1865]. Les champs magnétiques et électriques qui étaient jusqu'alors considérés comme deux phénomènes physiques découplés deviennent alors un seul et même objet : le champ électromagnétique.

Dans la matière, les propriétés électriques (dont la polarisation électrique est la manifestation macroscopique) et magnétiques (aimantation) ont souvent été considérées séparément, les unes étant dûes aux charges électriques en présence (électrons, protons) et les autres aux moments dipolaires magnétiques, ou spins, portés par ces charges. La première hypothèse d'un couplage possible entre ces ordres a été apportée par Pierre Curie en 1894 dans un article où il montre que les symétries autorisent la polarisation électrique d'un matériau sous l'effet d'un champ magnétique (et inversement) [Curie, 1894]. Ce n'est que plus de soixante ans plus tard, que Landau et Lifshitz se penchent à leur tour sur la question et discutent la possibilité théorique de l'existence d'un couplage magnéto-électrique linéaire⁸. La même année, Dzyaloshinskii prédit théoriquement un tel couplage [Dzyaloshinskii, 1959] qui est observé expérimentalement pour la première fois par Astrov dans l'oxyde de chrome, Cr_2O_3 [Astrov, 1959, Astrov, 1960]. Ce couplage a, depuis, été observé dans de nombreux composés et une classification des groupes de symétrie l'autorisant a été établie [Schmid, 1973]. Ces matériaux sont baptisés "magnéto-électriques".

Par la suite, la recherche de matériaux présentant simultanément un ordre électrique et magnétique s'est développée dans l'espoir d'y trouver de forts couplages magnéto-électriques. Le terme de "multiferroïque" a ainsi été introduit pour la première fois en 1994 par Hans Schmid pour désigner des matériaux dans lesquels plusieurs ordres ferroïques coexistent dans la même phase [Schmid, 1994]. Ces ordres ferroïques correspondent à l'apparition, en dessous d'une température critique, d'une polarisation rémanente (magnétique, électrique ou élastique) en l'absence du champ associé (champ magnétique, champ électrique ou champ de contrainte) et qui peut être inversée par l'application d'un champ extérieur (de même

8. *"Un couplage linéaire entre les champs électrique et magnétique, doit causer, par exemple, une aimantation proportionnelle au champ électrique. Ceci devrait exister pour certaines classes de symétries mais n'a jamais été observé."* Cours de Physique Théorique - Landau & Lifshitz (1959)

nature).

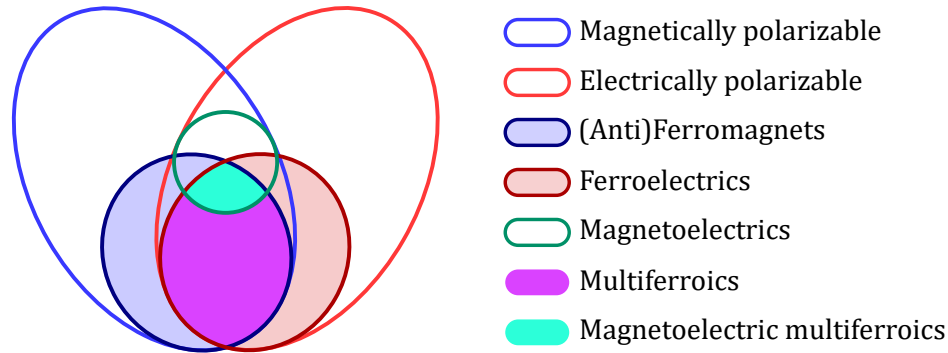


FIGURE 0.1 – Schéma de classification des matériaux en fonction de leurs propriétés magnétiques et électriques. D’après [Eerenstein, 2006]. Les travaux de cette thèse portent sur l’ensemble des matériaux multiferroïques magnéto-électriques qui se situe à l’intersection des propriétés magnétiques et électriques dans la matière.

Les multiferroïques qui présentent le plus d’intérêt et qui ont d’ailleurs été les plus étudiés sont ceux présentant simultanément un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique. Compte tenu de la rareté des matériaux possédant simultanément un ordre ferroélectrique et ferromagnétique, la définition de la multiferroïcité s’est élargie pour accueillir les matériaux qui combinent des propriétés ferroélectriques et antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques⁹. Ils sont au coeur de recouvrements complexes entre les différentes propriétés magnétiques et électriques et ce sont eux qui font l’objet de cette thèse. Parmi ces matériaux, certains peuvent présenter un couplage, parfois très important, entre leurs ordres magnétiques et la ferroélectricité : ils sont appelés multiferroïques magnéto-électriques.

À la fin des années 1970, la recherche sur les matériaux multiferroïques a progressivement décliné, en raison de la complexité de synthèse de tels composés et de la difficulté à trouver des matériaux avec un fort couplage magnéto-électrique. L’engouement de la recherche fondamentale pour les supraconducteurs à hautes températures critiques et l’essor des semi-conducteurs pour les applications ont également contribué au ralentissement des recherches sur les multiferroïques. Ce n’est que depuis les années 2000 que des avancées expérimentales majeures, comme la synthèse de couches minces ou la découvertes de nouveaux composés prometteurs présentant une ferroélectricité induite magnétiquement et donc un couplage magnéto-électrique très important, ont remis les matériaux multiferroïques au goût du jour.

D’un point de vue fondamental, les multiferroïques peuvent être classés en deux catégories : les multiferroïques de type I, dans lesquels les ordres magnétique et électrique sont essentiellement indépendants l’un de l’autre et s’instaurent à des températures différentes

9. Nous reviendrons sur ces propriétés dans le premier chapitre.

et généralement assez élevées (bien au dessus de la température ambiante pour BiFeO_3 , par exemple). Le couplage magnéto-électrique est en général assez faible dans ce type de multiferroïques. Dans les multiferroïques de types II, la ferroélectricité apparaît à la même température (généralement assez basse) qu'un ordre magnétique et c'est la transition magnétique qui engendre l'ordre ferroélectrique. Les matériaux de type II présentent un couplage souvent très important mais une polarisation ferroélectrique généralement plus faible que dans les composés de type I. Les recherches actuelles sur ces composés de type II portent principalement sur l'origine microscopique de leur polarisation ferroélectrique et sur des particules hybrides magnéto-électriques, appelées "électromagnons" qui ont été découvertes il y a une dizaine d'années et dont le mécanisme originel est encore mal connu.

Dans cette thèse j'ai eu l'occasion d'étudier de nombreux composés magnéto-électriques et l'effet de différents champs extérieurs (champ magnétique, champ électrique, contraintes) sur différentes propriétés (structurales, magnétiques ou magnéto-électriques) de ces matériaux. la Figure 0.2 résume les différentes études effectuées au cours de ma thèse et présentées dans ce manuscrit.

Après avoir introduit les matériaux multiferroïques et le couplage magnéto-électrique dans le Chapitre 1, la sonde utilisée (la spectroscopie Raman) au Chapitre 2 et les dispositifs expérimentaux utilisés pendant ma thèse au Chapitre 3, je présente les résultats de ma thèse dans les quatre derniers chapitres. Le Chapitre 4 se concentre sur l'étude de la ferrite de Bismuth (BiFeO_3) sous contrainte : j'y aborde l'évolution du magnétisme et de l'ordre cycloïdal de spin dans les films minces sous contrainte épitaxiale et sous champ magnétique, puis, dans un second temps, je présente une étude de la structure et des excitations de spins dans des échantillons monocristallins sous pression hydrostatique de 0 à 12 GPa. Le Chapitre 5 est consacré à l'étude des excitations du réseau et de spin en température et sous l'effet d'un champ magnétique extérieur dans les manganites de terre rare hexagonales h-YMnO_3 et h-YbMnO_3 . Dans le Chapitre 6, j'aborde les résultats sur le langasite de Fer au Niobium ($\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$), composé dont la structure cristalline est encore en discussion et qui présente des excitations hybrides magnéto-électriques (électromagnons) à basses températures. Le Chapitre 7, enfin, expose mes travaux sur les manganites de Calcium $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ et de Terbium TbMnO_3 , deux composés de type II où la ferroélectricité naît d'une transition magnétique et qui présentent tous deux des électromagnons à basse énergie que j'ai pu observer, pour la première fois dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, et étudier qualitativement sous champ électrique dans TbMnO_3 .

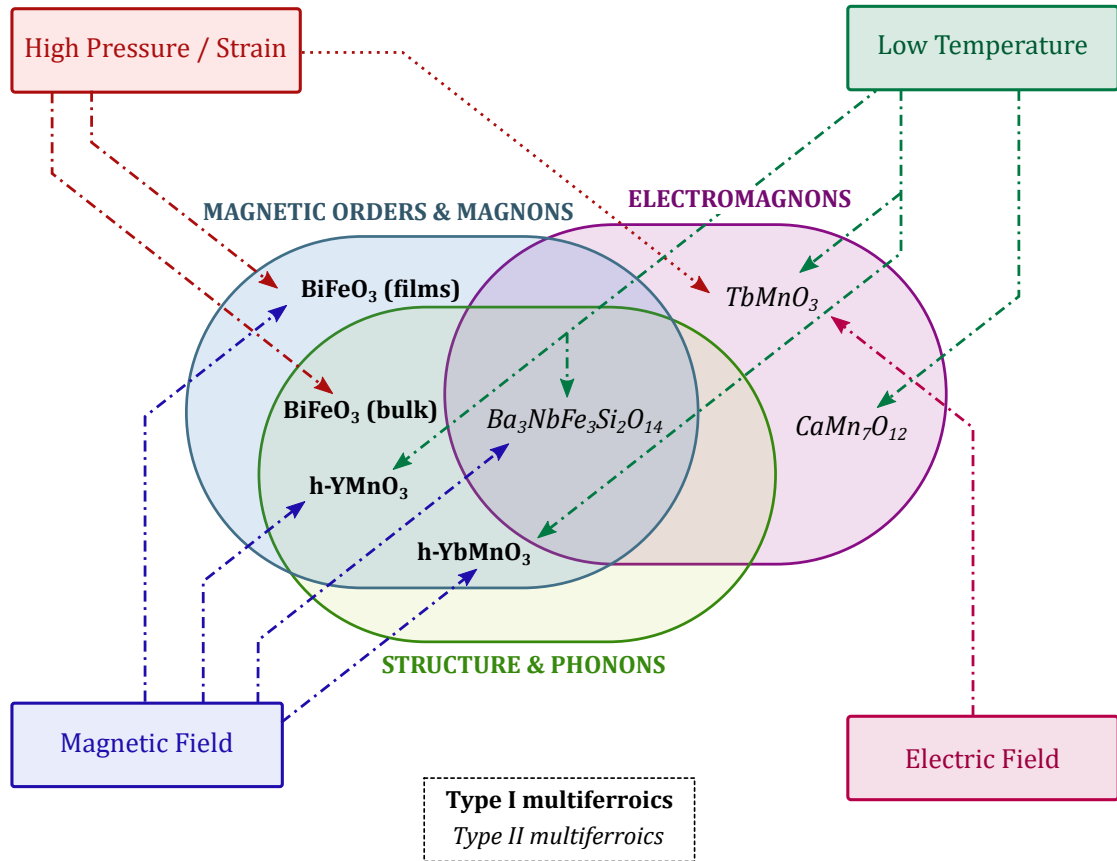


FIGURE 0.2 – Composés et ordres étudiés durant cette thèse, les multiferroïques de type I et de type II sont respectivement notés en gras et en italique.

Chapitre 1

Matériaux multiferroïques

1.1 Ordres ferroïques

Le terme "multiferroïque" désigne une famille de matériaux qui présentent au moins deux ordres ferroïques au sein d'une seule et même phase. Ces ordres ferroïques, représentés en Figure 1.1, sont la ferroélectricité, le ferromagnétisme (ou l'antiferromagnétisme¹) et la ferroélasticité.

La ferroélectricité correspond à l'apparition, en dessous d'une température de transition, d'une polarisation électrique spontanée : les barycentres des charges positives et négatives au sein du matériau ne sont plus confondus. De la même manière, les dipôles magnétiques (spins) portés par les charges peuvent s'orienter spontanément en dessous d'une certaine température critique et former un ordre magnétique (ferromagnétique s'ils sont tous alignés et dans le même sens, antiferromagnétique s'ils sont alignés mais dans des sens opposés d'un site à l'autre). La ferroélasticité, quant à elle, correspond à l'apparition d'une déformation mécanique rémanente, en l'absence de contrainte.

Ces ordres peuvent être couplés entre eux, comme représenté en Figure 1.1 : dans le cas d'un couplage magnéto-électrique, un champ électrique peut être utilisé pour contrôler les moments magnétiques portés par les charges du matériau et inversement, un champ magnétique peut influencer la polarisation ferroélectrique. Un couplage piézoélectrique entre les ordres ferroélectrique et ferroélastique est également possible dans les matériaux du même nom : un champ de contrainte peut alors contrôler la polarisation électrique du matériau tandis qu'une différence de potentiel pourra être responsable d'une déformation. Le couplage magnétostrictif, quant à lui, permet de contrôler la déformation à l'aide d'un champ magnétique et de réguler les spins à l'aide d'une contrainte.

Etant donné que les composés étudiés durant cette thèse sont des composés magnéto-électriques ne présentant pas d'ordres ferroélastiques, je me concentrerai dans ce chapitre sur la description des ordres ferroïques magnétiques et électriques ainsi que leurs couplages. Un lecteur intéressé par une description de la ferroélasticité et des couplages piézo-électrique

1. Les composés étudiés durant cette thèse présentent tous des ordres magnétiques de type antiferromagnétique.

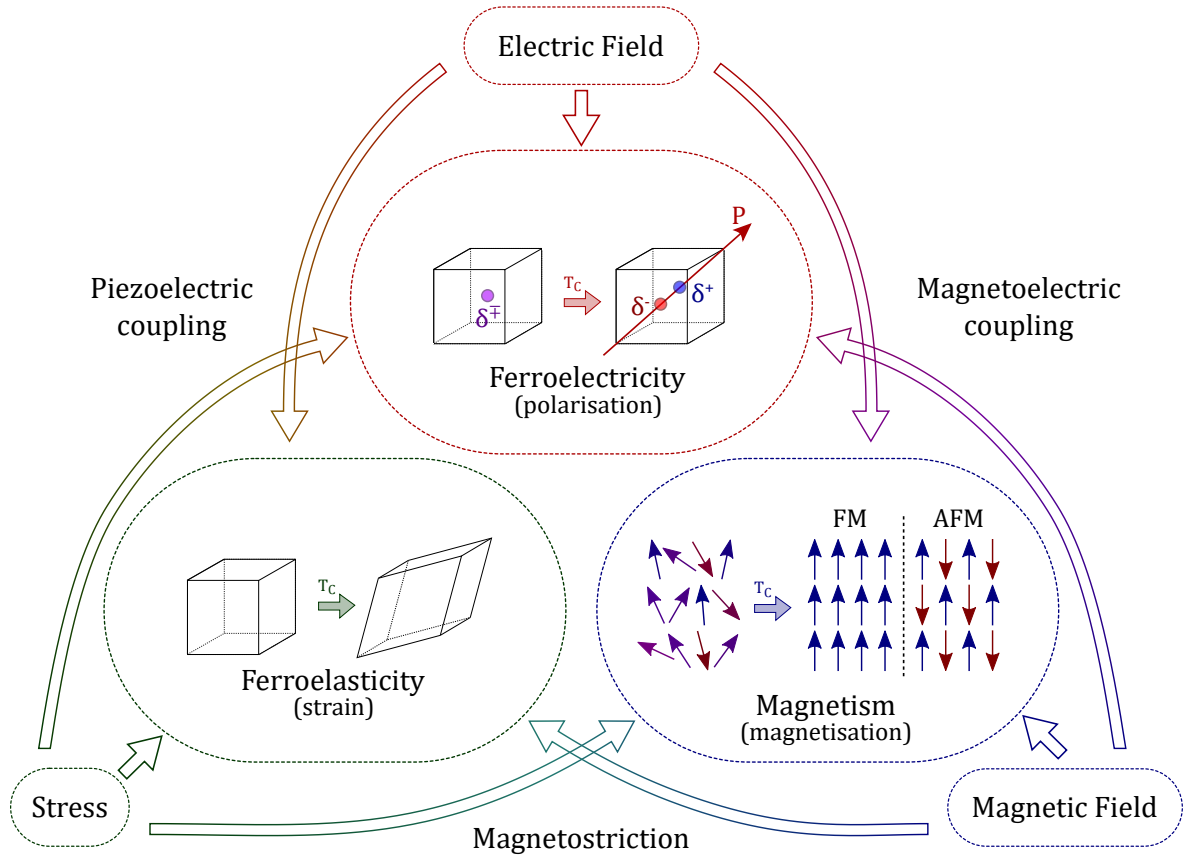


FIGURE 1.1 – Ordres ferroïques et couplages multiferroïques.

et magnétostrictif pourra se reporter, par exemple, aux références [Toledano, 1974, Gibbs, 2012] pour plus de détails.

1.1.1 Magnétisme

Les atomes qui composent la matière sont entourés d'électrons portant un moment magnétique (ou spin) qui se distribuent autour du noyau sur différentes couches pouvant accueillir un certain nombre de paires d'électrons de spin opposés. Lorsque certaines couches sont incomplètes, l'atome porte un moment magnétique local non nul qui contribue au magnétisme du système.

Dans le cas de matériaux comportant de tels ions magnétiques, l'agitation thermique conduit généralement à une aimantation macroscopique nulle dans le matériau (Fig. 1.2.a). Lorsque le système est paramagnétique, l'application d'un champ magnétique d'intensité suffisante permet l'orientation des spins préférentiellement le long de l'axe du champ appliqué (Fig. 1.2.b). Dans le cas d'un système ferromagnétique, les interactions entre ces spins portés par les ions magnétiques sont plus fortes et, en dessous d'une température critique de transition appelée température de Curie ferromagnétique, les spins s'ordonnent spontanément le

long d'un axe (Figure 1.2.c).

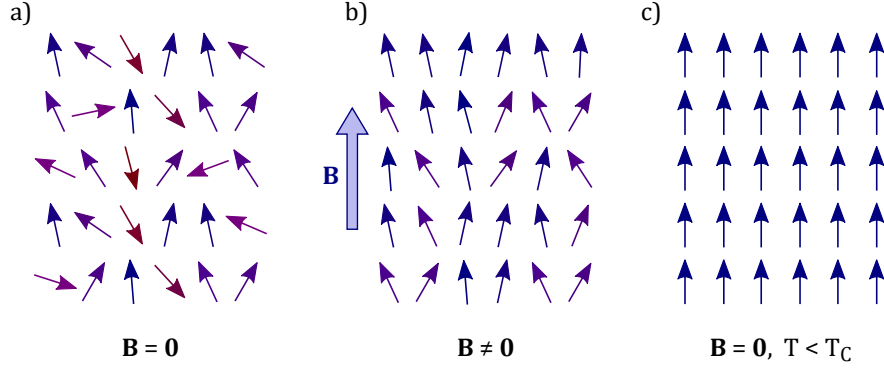


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de différents ordres magnétiques : dans un milieu paramagnétique en l'absence de champ, les dipôles magnétiques sont désordonnés (a), lorsqu'on applique un champ magnétique l'orientation des dipôles dans la direction du champ induit une aimantation non nulle dans le milieu (b). Dans un milieu ferromagnétique, en dessous de la température de Curie T_C , les spins s'orientent parallèlement les uns aux autres, y compris en l'absence de champ (c).

Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques se trouvent parmi les matériaux qui présentent des ions magnétiques portant un moment magnétique microscopique (μ) qui provient du spin d'électrons non appariés sur leurs couches électroniques. A température non nulle, ces moments magnétiques sont désordonnés et ont tendance à s'orienter aléatoirement sous l'effet de l'agitation thermique. Lors de l'application d'un champ magnétique extérieur (\mathbf{B}) sur un matériau paramagnétique, l'énergie potentielle des moments magnétiques dans le champ :

$$E_{Pmag} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu \cdot B \cos(\theta) \quad (1.1)$$

avec θ l'angle entre $\boldsymbol{\mu}$ et \mathbf{B} , entre en compétition avec l'énergie d'agitation thermique² $E_{Th} = k_B T$. En sommant sur tous les spins, on obtient une aimantation macroscopique donnée par la loi de Curie :

$$M = \frac{N_0 \mu^2 B}{3 K_B T} = C \frac{B}{T} \quad (1.2)$$

où N_0 le nombre total de moments magnétiques microscopiques, μ_0 la perméabilité magnétique du vide³ et où on définit C comme la constante de Curie. On remarque que pour des

2. $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

3. $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ T} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2} \simeq 1.25663706 \cdot 10^{-6} \text{ T} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2}$.

températures trop élevées l'agitation thermique l'emporte sur l'effet du champ magnétique extérieur et l'aimantation macroscopique totale diminue. Cette loi reste valable tant que la température est suffisamment élevée, c'est à dire bien au dessus du zéro absolu et pour une agitation thermique $k_B T \gg \mu_B$.

Ferromagnétisme, interaction d'échange

Dans certains matériaux présentant des moments magnétiques microscopiques, on observe un alignement spontané de ces moments magnétiques en dessous d'une certaine température critique T_C , appelée température de Curie. Ce phénomène est appelé "ferromagnétisme" en référence au fer dans lequel il a été initialement découvert et s'explique en prenant en compte les interactions entre les moments magnétiques.

L'énergie d'interaction entre deux moments magnétiques $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$ distants de \boldsymbol{r}_{12} est donnée par :

$$E_{int} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} [\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{u}_{12})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \boldsymbol{u}_{12})] \quad (1.3)$$

où $\boldsymbol{u}_{12} = \frac{\boldsymbol{r}_{12}}{r_{12}}$ est le vecteur unitaire donnant la direction entre les deux moments magnétiques.

Les moments dipolaires magnétiques dans la matière étant de l'ordre de $g\mu_B$, avec μ_B le magnéton de Bohr⁴ et la distance typique entre deux ions magnétiques de l'ordre de 2 \AA , on obtient comme ordre de grandeur pour l'énergie d'interaction donnée en (1.3) :

$$E_{int} = \frac{\mu_0 (g\mu_B)^2}{4\pi r_{12}^3} \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (1.4)$$

Il est alors possible d'estimer un ordre de grandeur pour la température de Curie magnétique en considérant que $k_B T_C \simeq E_{int}$, c'est à dire en considérant que la température de Curie correspond à la température pour laquelle l'énergie d'interaction tendant à aligner les spins compense l'agitation thermique qui tend à les orienter aléatoirement. On trouve ainsi une température de Curie ferromagnétique de l'ordre de 0.5 K soit très inférieure à ce qu'on observe expérimentalement où les températures de Curie sont généralement bien au dessus de la température ambiante (environ 10^3 K pour le fer par exemple).

Il est donc nécessaire, afin d'expliquer les températures de Curie ferromagnétiques expérimentales, d'introduire des énergies d'interaction entre les spins qui soient bien supérieures à l'énergie d'interaction dipolaire magnétique donnée en (1.4). C'est Heisenberg qui introduit en 1928 une interaction satisfaisant ces critères, appelée "interaction d'échange", qui trouve son origine dans l'association de la répulsion coulombienne entre électrons et du principe d'exclusion de Pauli.

Si l'on considère un système très simple composé de deux électrons situés aux positions \boldsymbol{r}_1 et \boldsymbol{r}_2 soumis au potentiel d'interaction coulombien $V_C(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$, ayant respectivement pour

4. $\mu_B \simeq 5,7883817555(79) \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot T^{-1}$

fonction d'onde $\psi_1(\mathbf{r}_1)$ et $\psi_2(\mathbf{r}_2)$, la fonction d'onde du système composé des deux électrons doit être antisymétrique (car fermionique) et sa partie spatiale s'écrit :

$$\begin{cases} \psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)] & \text{pour } S = S_1 + S_2 = 1 \\ \psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)] & \text{pour } S = S_1 + S_2 = 0 \end{cases} \quad (1.5)$$

Les deux états de spin ($S = 0$ et $S = 1$) du système ont donc deux fonctions d'ondes spatiales différentes (ψ_S et ψ_A) dont les énergies associées s'expriment :

$$E_{A,S} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [\psi_{A,S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot V_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \psi_{A,S}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (1.6)$$

On peut alors définir $J = E_A - E_S$, appelée "intégrale d'échange" qui intervient dans le terme qu'on ajoute au hamiltonien du système pour tenir compte de l'interaction d'échange :

$$H_{ech} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.7)$$

où \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 sont les opérateurs de spin des deux électrons. Pour un potentiel d'interaction purement électrostatique en $\frac{e^2}{r}$, il est possible de montrer que J est positive ou nulle [Stuart, 1960].

Le modèle développé par Heisenberg considère des électrons localisés autour des ions dans le réseau cristallin et est bien sûr plus complexe que ce modèle simpliste à deux électrons. Cependant on peut déjà voir que les interactions à l'origine du ferromagnétisme proviennent d'interactions électrostatiques entre les électrons qui deviennent sensibles aux degrés de liberté de spin par l'intermédiaire du principe d'exclusion de Pauli.

Dans le cas de systèmes complexes comportant un grand nombre de porteurs de moments magnétiques, le hamiltonien de Heisenberg se réécrit :

$$H_{Heisenberg} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.8)$$

avec i et j des indices de position dans le réseau cristallin. Un traitement du ferromagnétisme dans le cadre de la théorie des bandes a également été proposé par Stoner en 1938 [Stoner, 1938].

Antiferromagnétisme et superéchange

Certains composés présentent, en dessous d'une température critique T_N appelée température de Néel, des ordres magnétiques où les spins sont ordonnés en un arrangement anti-parallèle d'aimantation résultante nulle. Ce phénomène, appelé "antiferromagnétisme", peut être décrit par une interaction d'échange directe, comme décrite dans le paragraphe précédent, à condition que l'intégrale d'échange du modèle de Heisenberg, J , soit de signe négatif⁵.

Cependant, la plupart des matériaux antiferromagnétiques étant des oxydes isolants, dans lesquels les électrons sont localisés et les ions magnétiques, porteurs des spins, séparés par des ions non magnétiques, l'interaction d'échange directe est très faible. L'interaction magnétique se fait alors de manière indirecte via les ions non magnétiques, c'est le mécanisme de "superéchange". Dans ce mécanisme, la nature des ions non-magnétiques médiant l'interaction joue un rôle important et ce sont en général des atomes d'oxygènes, diamagnétiques, qui interviennent.

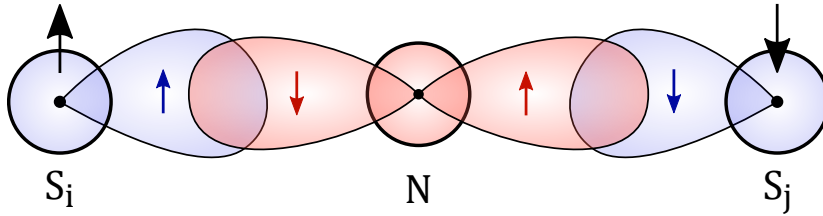


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de la configuration pour laquelle l'interaction de superéchange est maximale : deux ions magnétiques de spins S_i et S_j sont couplés antiferromagnétiquement à travers la polarisation magnétique des orbitales d'un ion non magnétique N .

La théorie du superéchange modélisée par Anderson [Anderson, 1950] peut être décrite qualitativement à l'aide de la Figure 1.3. Lorsque l'on considère deux ions magnétiques (en bleu) porteurs respectivement d'un spin S_i et S_j séparés par un atome diamagnétique N , par exemple un atome d'oxygène (en rouge), il y a recouvrement partiel entre les orbitales électroniques des ions magnétiques (orbitales d) et celle de l'atome d'oxygène (orbitale p). Les électrons ne sont alors plus localisés uniquement sur un ion, bien que le système soit isolant. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p de l'oxygène N dépend fortement de l'orientation des spins S_i et S_j portés par les électrons d des ions magnétiques.

Si l'on suppose que $S_i = \frac{1}{2}$, les orbitales de l'atome N vont se polariser magnétiquement de telle sorte que la partie la plus proche de l'ion i sera celle portant un spin négatif. Dans ce cas, l'orbitale de N la plus proche de l'ion j sera occupée par un électron de spin $\frac{1}{2}$ et la présence en j d'un spin $S_j = -\frac{1}{2}$ sera favorisée. On peut donc voir, qualitativement, que cette

5. Nous avons vu que dans notre modèle simpliste à deux électrons et dans le cas d'un potentiel coulombien en e^2/r , J était de signe positif, mais le modèle plus complexe développé par Heisenberg autorise des intégrales d'échanges négatives.

interaction d'échange indirecte génère une interaction effective antiferromagnétique entre les ions magnétiques. D'autre part, compte tenu de la forme des orbitales p des atomes d'oxygène, on peut montrer que le recouvrement maximal entre les orbitales, et donc l'interaction de superéchange la plus importante, sera obtenu(e) pour une configuration plane où l'angle entre les deux liaisons est de 180° (Fig. 1.3).

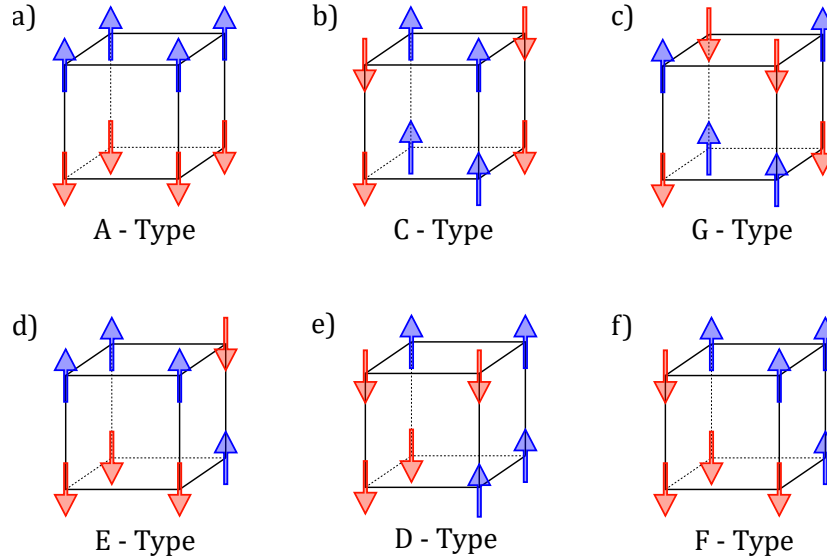


FIGURE 1.4 – Six types d'ordres antiferromagnétiques existant dans les pérovskites, d'après [Wollan, 1955].

Dans le cas des pérovskites⁶, plusieurs types d'ordres antiferromagnétiques peuvent exister [Wollan, 1955]. Ils sont représentés en Figure 1.4 : le ferromagnétisme de type A (Fig. 1.4.a) correspond à un couplage ferromagnétique dans un plan et antiferromagnétique le long du troisième axe, celui de type C (Fig. 1.4.b) à un couplage ferromagnétique entre spins premiers voisins le long d'un axe et antiferromagnétique selon les deux autres directions et le ferromagnétisme de type G (Fig. 1.4.c) correspond à un couplage antiferromagnétique entre tous les spins premiers voisins. Les trois autres types d'ordres antiferromagnétiques correspondent à des mélanges des ordres précédents où les spins sont couplés ferromagnétiquement et antiferromagnétiquement à un nombre différent de voisins en fonction de leur position dans la maille élémentaire pérovskite.

Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya

L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya a été développée pour expliquer le faible ferromagnétisme présent dans certains matériaux antiferromagnétiques.

6. Matériaux du type ABO_3 cristallisant dans une structure en général orthorhombique ou tétragonale, analogue à celle du composé $CaTiO_3$, dans laquelle les éléments des sites B sont situés au centre d'octaèdres d'oxygènes.

En 1958, Dzyaloshinskii montre que dans l'hématite (α -Fe₂O₃) la symétrie du système est inchangée si au lieu d'un arrangement antiferromagnétique colinéaire le long de l'axe d'ordre 3, les spins s'organisent non-colinéairement et induisent un léger moment ferromagnétique. Il montre qu'en introduisant dans l'énergie libre du système un terme de la forme :

$$\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1.9)$$

où \mathbf{D} est un vecteur constant et \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j sont deux spins premiers voisins, on favorise un état dans lesquels les spins sont inclinés et génèrent une petite composante ferromagnétique [Dzyaloshinskii, 1959]. Dzyalohinskii montre ainsi que le faible ferromagnétisme mesuré dans l'hématite est une propriété intrinsèque du matériau, mais il n'explique pas l'origine microscopique du phénomène ni comment obtenir le vecteur \mathbf{D} .

C'est deux ans plus tard que Moriya répond à ces questions et montre que cette interaction, appelée depuis interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, est due au couplage spin-orbite. Ce dernier s'ajoute à l'interaction de superéchange (échange indirect), décrite par le hamiltonien de Heisenberg (1.8) et induit la composante asymétrique donnée en équation (1.9). Il montre également que le vecteur \mathbf{D} est non nul si, et seulement si, l'ion non magnétique N (Fig. 1.5) situé sur le chemin de superéchange n'est pas situé au centre géométrique des deux ions magnétiques M_i et M_j , autrement dit si $\delta x \neq 0$ [Moriya, 1960].

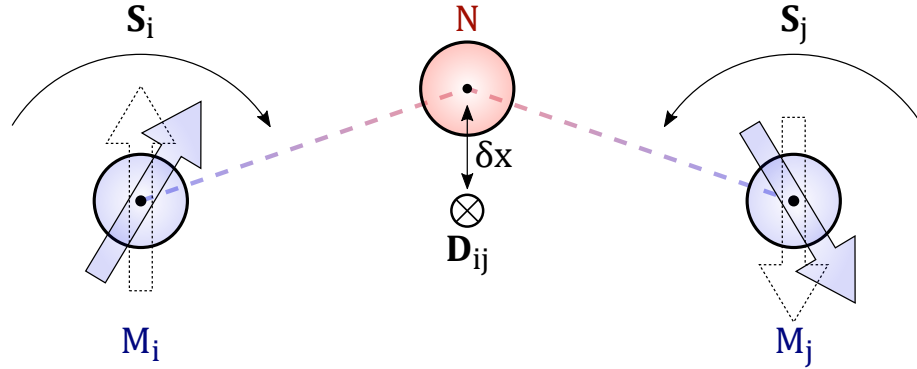


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya : le non-alignement de l'ion non-magnétique N avec les ions magnétiques M_i et M_j génère, via le couplage spin-orbite et l'interaction de superéchange, une inclinaison des spins \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j , responsable d'un léger moment ferromagnétique dans le matériau.

Comme nous le verrons dans la partie de ce chapitre dédiée au couplage magnéto-électrique, il est également possible d'envisager l'effet inverse, appelé interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse, dans laquelle un déplacement de l'ion non magnétique N est généré par la rotation des spins des ions magnétiques. Cet effet inverse est, par exemple, responsable de l'apparition d'une polarisation électrique induite par un ordre magnétique non-colinéaire dans certains composés de type II.

1.1.2 Ferroélectricité

Dans les matériaux isolants, les charges ne sont pas libres et ne permettent pas de conduire le courant. Elles peuvent, en revanche, être déplacées autour de leur position d'équilibre par un champ électrique et générer ainsi une polarisation électrique. Dans la plupart des matériaux ainsi polarisables électriquement, la polarisation varie linéairement avec le champ appliqué (pour des faibles valeurs de champ) et s'annule en l'absence de champ.

Certains matériaux, très polarisables, possèdent une polarisation électrique rémanente qui existe en l'absence de champ appliqué, ce sont les matériaux ferroélectriques. Ils sont caractérisés par une température de transition appelée température de Curie ferroélectrique (par analogie avec le ferromagnétisme) et notée T_C au dessous de laquelle apparaît la ferroélectricité.

La phase de haute température ($T > T_C$) est une phase paraélectrique dans laquelle le matériau est un diélectrique linéaire, c'est à dire polarisable électriquement sous l'effet d'un champ électrique avec une polarisation linéaire en fonction du champ et s'annulant à champ nul. Dans phase ferroélectrique ($T < T_C$), la polarisation rémanente \mathbf{P}_r qui existe à champ nul peut être inversée sous l'effet d'un champ électrique externe dont la valeur est supérieure à un seuil E_c appelé champ coercitif. La polarisation présente dans ces matériaux un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué, montré en Figure 1.6, semblable à celui de l'aimantation sous champ magnétique dans les matériaux ferromagnétiques.

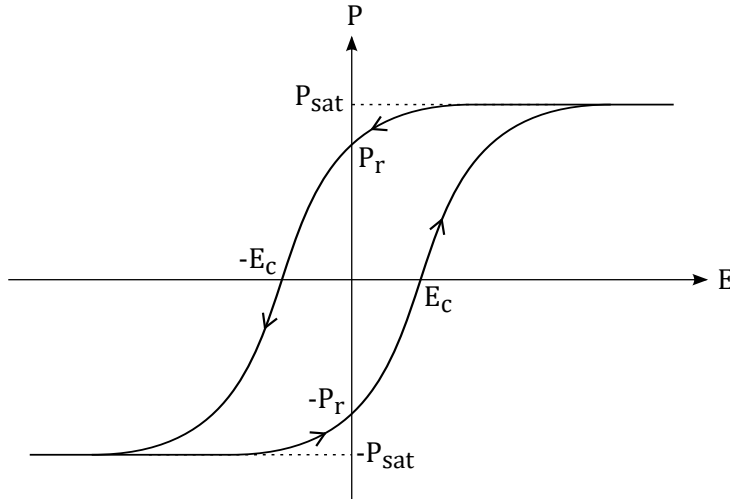


FIGURE 1.6 – Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

On peut voir la polarisation électrique du système comme la polarisation macroscopique résultant de la somme de tous les moments dipolaires en présence. A champ nul et en dessous de T_C , cette polarisation a une valeur \mathbf{P}_r dépendant du matériau. L'application d'un champ électrique positif⁷ va avoir pour effet d'aligner progressivement les moments (généralement organisés en domaines ferroélectriques) dans la direction du champ et donc d'augmenter la

7. C'est à dire dans la direction de la polarisation ou de telle sorte que $\mathbf{P}_r \cdot \mathbf{E} > 0$.

polarisation jusqu'à atteindre une valeur P_{sat} de saturation. Lors de l'application d'un champ électrique négatif, la polarisation va s'annuler pour un champ appliqué égal au champ coercitif E_c , puis diminuer jusqu'à saturation ($-P_{sat}$).

La transition de phase para-ferroélectrique s'accompagne d'une brisure de symétrie spatiale ($x \mapsto -x : \mathbf{P} \rightarrow -\mathbf{P}, \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{M}$). On peut prendre comme paramètre d'ordre de cette transition la polarisation qui s'annule dans la phase paraélectrique et est non nulle dans la phase ferroélectrique. Il existe deux types de transition para-ferroélectrique :

- une transition ordre-désordre, dans laquelle les moments dipolaires électriques existent dans les deux phases (paraélectrique et ferroélectrique), sont orientés aléatoirement à haute température donnant une polarisation macroscopique nulle à l'échelle du matériau et s'ordonnent en dessous de T_C . Ce type de transition est du premier ordre et se traduit par une augmentation brutale (discontinue) de la polarisation à la transition.
- une transition displacive dans laquelle la polarisation ferroélectrique provient, comme son nom l'indique, d'un déplacement des ions dans la maille cristalline. Dans ce cas les moments dipolaires sont inexistantes dans la phase paraélectrique de haute symétrie et apparaissent avec la phase ferroélectrique. Ce type de transition est du second ordre et la polarisation augmente continûment en dessous de T_C .

Pour décrire le comportement des matériaux ferroélectriques et l'équilibre des ordres para- et ferroélectrique au passage des transitions de phase on utilise généralement le formalisme de Ginzburg-Landau. Dans la théorie phénoménologique de Landau [Landau, 1980], le système est décrit par son énergie libre F , qui s'exprime comme une fonction polynomiale du paramètre d'ordre, ici P . La symétrie du problème imposant que $F(P) = F(-P)$, l'énergie libre ne comporte que des puissances paires de P et s'exprime en présence d'un champ électrique \mathbf{E} comme :

$$F(P) = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \quad (1.10)$$

où α , β et γ sont des coefficients qui dépendent en général de la température⁸. Nous nous arrêtons ici à l'ordre 6 qui correspond à l'ordre le plus bas permettant de rendre compte des transitions para-ferroélectriques du premier et deuxième ordre.

La configuration du système à l'équilibre est donnée par la minimisation de l'énergie libre, soit :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \quad (1.11)$$

ce qui permet d'obtenir une expression pour l'intensité du champ électrique en fonction des coefficients α , β et γ et de la polarisation :

⁸. Nous allons, dans ce qui suit, considérer β et γ constants pour décrire les transitions du premier ordre (discontinue en P , $\gamma < 0$) et second ordre (continue en P , $\gamma > 0$).

$$E = \alpha P + \gamma P^3 + \delta P^5 \quad (1.12)$$

La dérivation de cette expression par rapport à P permet de montrer que le coefficient α correspond à l'inverse de la susceptibilité diélectrique au dessus de la température de transition (en $P = 0$) :

$$\chi = \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{E=0} = \left. \frac{\partial E}{\partial P} \right|_{P=0}^{-1} = \frac{1}{\alpha} \quad (1.13)$$

Transition du second ordre : transition displacive

La dépendance en température de α (c'est à dire de l'inverse de la susceptibilité diélectrique) au voisinage de la température de Curie est de la forme⁹ :

$$\alpha = \beta(T - T_C) \quad (1.14)$$

où β est une constante positive. L'énergie libre totale peut alors se ré-exprimer :

$$F(P) = \frac{\beta}{2}(T - T_C)P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \quad (1.15)$$

La valeur de la polarisation P à l'équilibre est donnée par le minimum de l'énergie libre, par conséquent, lorsque la polarisation diverge (hors équilibre), on s'attend également à ce que l'énergie libre diverge et :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} F(P) \rightarrow \infty \quad (1.16)$$

ce qui impose que δ soit de signe positif et l'ordre de la transition est donc déterminé par le signe de γ .

Lorsque γ est positif, l'énergie libre varie comme schématisé en Figure 1.7.a et le système subit une transition para-ferromagnétique du second ordre à $T = T_C$. C'est le cas par exemple des transitions displacives pour des matériaux ne possédant pas de dipôles électriques à haute température et dans lesquels la ferroélectricité est due à un déplacement des ions du cristal.

On voit (Fig. 1.7.a) que l'énergie libre totale du système à champ nul n'admet qu'un unique minimum en $P = 0$ au dessus de la température de Curie, tandis qu'en dessous de T_C , dans la phase ferroélectrique, elle présente deux minima, P_S et $-P_S$ et le matériau développe une polarisation spontanée¹⁰. Ces deux minima correspondent à une polarisation spontanée de signe positif ou négatif et sont à l'origine de l'existence de domaines ferroélectriques.

Pour de faibles valeurs de P_S , on peut négliger le terme d'ordre 6 de l'équation (1.15) et la polarisation rémanente en dessous de T_C peut s'exprimer :

9. Notons que cette forme en $\beta(T - T_C)$ est au départ déterminée expérimentalement mais elle n'est pas seulement phénoménologique et se retrouve également avec un modèle statistique de champ moyen.

10. Notons que cette polarisation P_S correspond à la polarisation rémanente du paragraphe précédent.

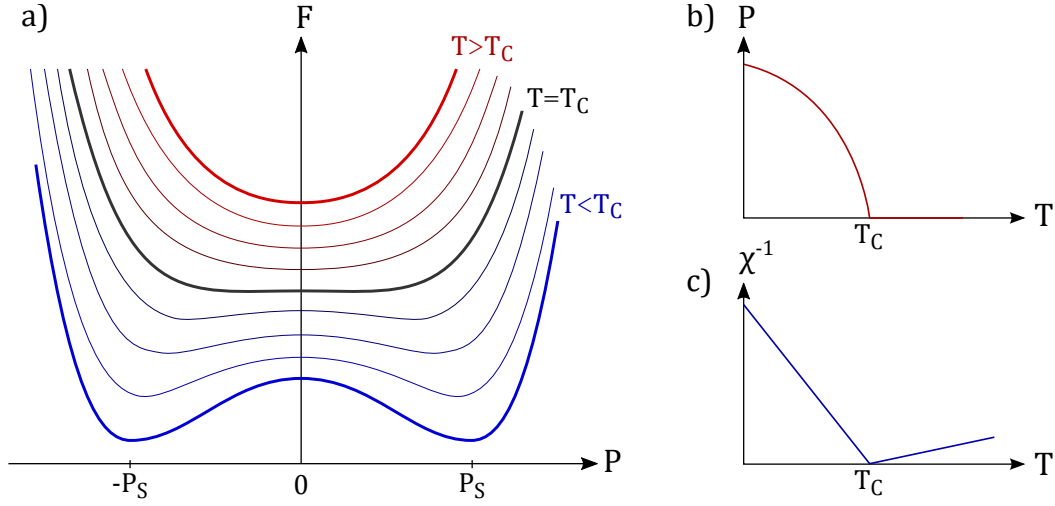


FIGURE 1.7 – Evolution de l'énergie libre du système (a), de la polarisation (b) et de l'inverse de la susceptibilité diélectrique (c) en fonction de la température pour une transition de phase du second ordre.

$$P_S^2 = \frac{\beta}{\gamma}(T_C - T) \quad (1.17)$$

ce qui donne (en utilisant les relations (1.12), (1.13) et (1.14)) :

$$\chi^{-1} = \left. \frac{\partial E}{\partial P} \right|_{P=P_S} = \beta(T - T_C) + 3\gamma P_S^2 \quad (1.18)$$

soit, en substituant la relation (1.17) dans (1.18), :

$$\chi^{-1} = 2\beta(T_C - T) \quad \text{pour} \quad T < T_C \quad (1.19)$$

Les évolutions en température de P_S et de χ^{-1} sont schématisées respectivement en Figures 1.7.b et 1.7.c. On voit que ces deux quantités varient continûment au passage de la transition à $T = T_C$, ce qui est bien la caractéristique thermodynamique d'une transition de phase du second ordre.

Transition du premier ordre : transition ordre-désordre

Dans le cas où le paramètre γ est négatif, l'énergie libre du système, dont l'évolution en température est représentée en Figure 1.8, peut avoir simultanément des minima à $P = 0$ et à des valeurs de $P \neq 0$. Dans ce cas, nous allons voir que la transition est du premier ordre. On prend pour expression du paramètre α une dépendance en température du même type que pour une transition du second ordre :

$$\alpha = \beta(T - T_0) \quad (1.20)$$

mais où T_0 est une température différente de la température de transition T_C . Comme précédemment on peut réécrire l'énergie libre totale du système :

$$F(P) = \frac{\beta}{2}(T - T_0)P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \quad (1.21)$$

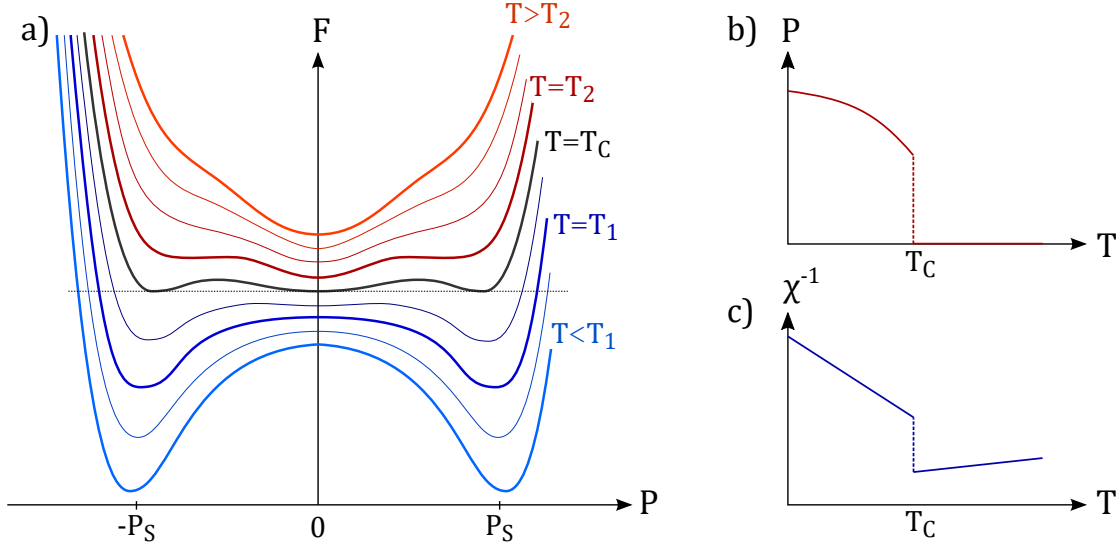


FIGURE 1.8 – Evolution de l'énergie libre du système (a), de la polarisation (b) et de l'inverse de la susceptibilité diélectrique (c) en fonction de la température pour une transition de phase du premier ordre.

L'allure de l'évolution en température de l'énergie libre, schématisée en Figure 1.8.a, permet de définir trois températures caractéristiques : T_1 , T_2 et T_C .

Pour $T > T_2$, l'énergie libre possède un unique minimum en $P = 0$ indiquant l'absence de polarisation spontanée.

Lorsque $T_2 > T > T_1$, deux minima locaux supplémentaires, en $P = \pm P_S$ apparaissent. Au dessus de la température de Curie (T_C), l'énergie de ces deux minima est supérieure à celle du minimum en $P = 0$ et ils définissent des états métastables pour lesquels une polarisation rémanente $\pm P_S$ peut apparaître. En dessous de T_C , la situation est inversée et c'est le minimum en $P = 0$ qui devient métastable, ce qui peut retarder l'apparition de la polarisation spontanée lorsqu'on descend en température. A la température de Curie les trois minima ont la même énergie et correspondent donc à trois états stables du système.

Pour $T < T_1$, le minimum local en $P = 0$ disparaît et il ne reste plus que les deux minima en $P = \pm P_S$.

A la température de Curie, on a donc $F(\pm P_S) = F(0) = 0$ où la valeur P_S de la polarisation spontanée est donnée par :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_S} = 0 \quad (1.22)$$

ce qui permet d'obtenir le système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{\beta}{2}(T_C - T_0) + \frac{\gamma}{4}P_S^2 + \frac{\delta}{6}P_S^4 = 0 \\ \beta(T_C - T_0) + \gamma P_S^2 + \delta P_S^4 = 0 \end{cases} \quad (1.23)$$

qui sont simultanément satisfaites pour

$$\begin{cases} T_C = T_0 + \frac{3\gamma^2}{16\beta\delta} \\ P_S^2 = \frac{-3\gamma}{4\delta} \quad \text{pour } T = T_C \end{cases} \quad (1.24)$$

Comme précédemment, on peut ainsi obtenir l'inverse de la susceptibilité diélectrique :

$$\chi^{-1} = \beta(T - T_0) + 3\gamma P_S^2 + 5\delta P_S^5 \quad (1.25)$$

Au dessus de T_C , $P_S = 0$ et donc $\chi^{-1} = \beta(T - T_0)$, ce qui, en remplaçant T_0 par son expression donnée en 1.24, donne :

$$\chi^{-1} \underset{T \rightarrow T_C^+}{\sim} \beta(T - T_C) + \frac{3\gamma^2}{16\delta} \quad (1.26)$$

En dessous de T_C , la contribution supplémentaire à la polarisation permet d'obtenir :

$$\chi^{-1} \underset{T \rightarrow T_C^-}{\sim} 8\beta(T_C - T) + \frac{3\gamma^2}{4\delta} \quad (1.27)$$

On voit donc que tant P_S que χ^{-1} restent finies mais sont discontinues au passage de la transition de phase à T_C , ce qui est caractéristique d'une transition du premier ordre.

Ferroélectricité propre et impropre

En fonction du mécanisme microscopique à l'origine de l'apparition de la ferroélectricité, il est possible de classer les composés ferroélectriques en deux catégories :

- Les ferroélectriques dits "propres" dans lesquels la ferroélectricité apparaît seule et où la polarisation diélectrique est le paramètre d'ordre primaire de la transition de phase para-ferroélectrique.
- Les ferroélectriques dits "impropres" dans lesquels la ferroélectricité n'apparaît que comme conséquence d'un autre phénomène physique, comme par exemple une transition magnétique, et où le paramètre d'ordre primaire est celui de la transition principale et non pas la polarisation électrique.

1.2 Mécanismes à l'origine de la ferroélectricité

Dans les ferroélectriques propres, différents mécanismes peuvent être à l'origine de la ferroélectricité. On distingue en particulier la ferroélectricité d'origine électronique (provenant par exemple de paires électroniques isolées ou de l'apparition d'un ordre de charge) de la ferroélectricité d'origine géométrique [Khomskii, 2006]. Dans les composés multiferroïques qui sont des ferroélectriques propres, la température de transition ferroélectrique est, en général, bien au dessus de la température de transition magnétique [?].

Il existe également une ferroélectricité d'origine magnétique, il s'agit dans ce cas de ferroélectriques impropres qui correspondent à des multiferroïques de type II. Ce cas sera traité dans la section 1.3.

1.2.1 Problème d^0 versus d^n

La classe des pérovskites compte de nombreux composés ferroélectriques dont certains, comme le titanate de Baryum (BaTiO_3) présentent des polarisations très importantes. La polarisation ferroélectrique provient du déplacement des cations métalliques de transition qui viennent former une liaison covalente avec l'un des oxygènes formant l'octaèdre de la maille pérovskite : l'un des deux électrons de valence de l'atome d'oxygène vient occuper virtuellement un niveau vide de la couche d de l'ion métal de transition. Il est donc nécessaire pour voir apparaître ce type de ferroélectricité que le matériau possède des ions dont la couche d soit vide, d'où l'appellation d^0 .

Notons que la rareté des pérovskites multiferroïques magnéto-électriques s'explique par le fait que l'apparition de l'ordre magnétique nécessite des ions métaux de transition dont la couche d est partiellement remplie. Ce paradoxe apparent entre une couche d partiellement pleine pour le magnétisme et une couche d vide pour l'apparition de la ferroélectricité par distorsion non-centrosymétrique est connu sous le nom " d^0 versus d^n " [Hill, 2000].

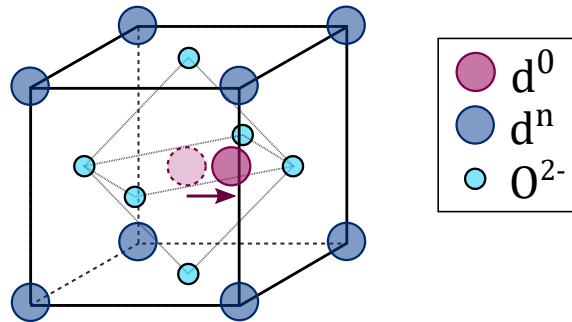


FIGURE 1.9 – Structure multiferroïque de type pérovskite (ABO_3) dans laquelle la polarisation ferroélectrique provient d'un décalage du cation d^0 (en rouge) vers un oxygène avec lequel se crée une liaison covalente. Les ions magnétiques (d^n) sont représentés en bleu.

Pour lever cette incompatibilité intrinsèque et réussir à combiner des ordres magnétique et ferroélectrique, certains matériaux possèdent à la fois des ions " d^0 " et " d^n " : un ion

possédant un niveau d^0 est stable au centre d'un octaèdre d'oxygène et coexiste dans la maille cristalline avec des ions d^n . Le décalage de l'ion d^0 du centre de l'octaèdre pour former une liaison covalente induit une polarisation spontanée qui peut cohabiter avec un ordre magnétique porté par les ions d^n (Figure 1.9).

1.2.2 Ferroélectricité induite par des paires isolées

Certaines espèces chimiques forment des cations qui possèdent des paires isolées d'électrons de valence sur les couches $5s$ ou $6s$, très polarisables et favorisant une brisure de symétrie d'inversion locale [Picozzi, 2009].

Les ions Bi^{3+} et Pb^{3+} présents dans certaines pérovskites (BiFeO_3 , PbTiO_3 , BiMnO_3 ou PbVO_3 par exemple) possèdent deux électrons de valence de la couche $6s$ ne participant pas aux liaisons chimiques et formant une paire isolée [Cohen, 1992]. D'un point de vue microscopique, on peut expliquer l'apparition de la ferroélectricité par l'alignement de ces paires isolées hautement polarisables dans une direction du cristal (Figure 1.10).

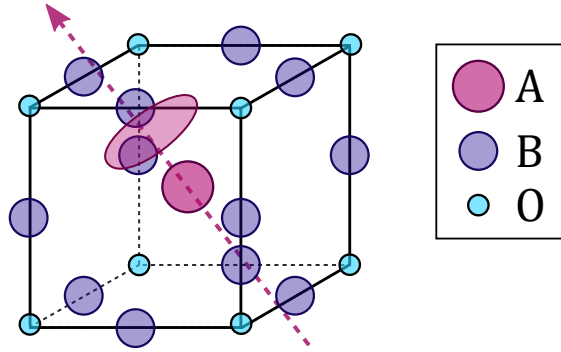


FIGURE 1.10 – Ferroélectricité provenant de paires électroniques isolées : l'ion A (en rouge) possède un doublet non liant s'alignant dans une direction et créant une polarisation électrique.

De la même manière que précédemment, la ferroélectricité et le magnétisme ne sont pas dûs aux mêmes ions : la première provient du cation situé aux sites A de la structure pérovskite (ABO_3) et qui possède cette paire électronique non liante tandis que le magnétisme provient des cations situés aux sites B de la structure pérovskite (Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+} ou V^{3+} dans les exemples précédents).

1.2.3 Ferroélectricité induite par ordre de charge

Dans certains composés, les ions métalliques de transition d'une même espèce chimique peuvent être présents avec des valences différentes, comme par exemple dans Fe_3O_4 [Miyamoto, 1994] et LuFe_2O_4 [Ikeda, 2000] qui contiennent simultanément des ions ferriques (Fe^{3+}) et ferreux (Fe^{2+}) ou dans $(\text{PrCa})\text{MnO}_3$ où les ions manganèses sont présents sous leur forme

Mn^{3+} et Mn^{4+} [Jardón, 1999]. Les sites contenant ces valences différentes portent des charges différentes et peuvent former des liaisons inéquivalentes qui donnent naissance à la ferroélectricité [?].

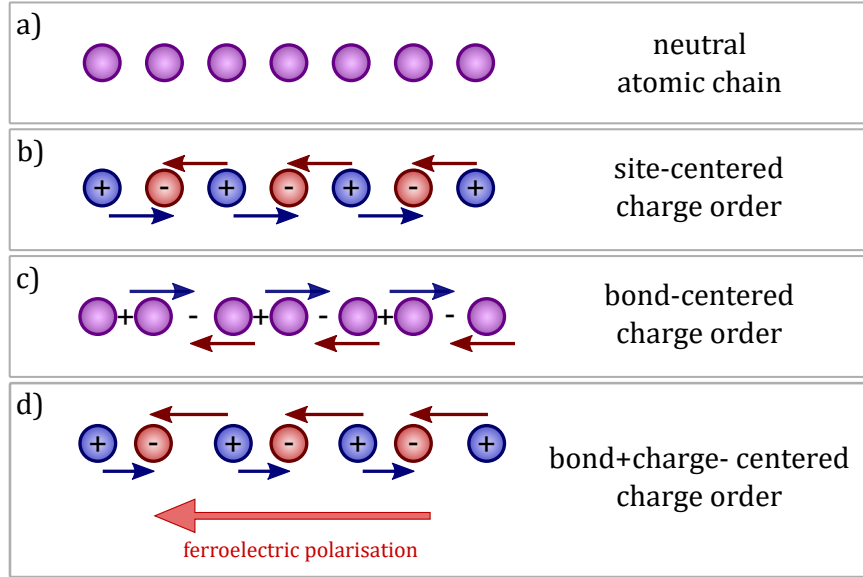


FIGURE 1.11 – Schématisation de l'apparition d'une polarisation ferroélectrique due à un ordre de charge à la fois centré sur les sites ioniques et sur les liaisons. D'après [?].

L'apparition d'une polarisation ferroélectrique du fait d'un ordre de charge peut être expliquée à l'aide de la représentation schématique d'une chaîne atomique unidimensionnelle comme en Figure 1.11. La Figure 1.11.a montre une chaîne atomique neutre où chaque site porte une charge équivalente. Une transition vers un ordre de charge où les sites portent des charges inéquivalentes (Fig. 1.11.b), comme c'est le cas lors d'ions de valences différentes, ne brise pas la symétrie d'inversion spatiale et ne donne lieu à aucun moment dipolaire net. Un autre type d'ordre de charge apparaît avec la dimérisation du réseau sous l'effet d'une distorsion (de type Jahn-Teller ou Peierls par exemple) : les sites restent équivalents, porteurs de charges égales mais les liaisons sont en revanche inéquivalentes et la chaîne alterne des liaisons faibles et fortes entre sites voisins (Fig. 1.11.c). Cette structure électronique est, là encore symétrique par inversion et ne crée pas de polarisation électrique. En revanche, dans le cas d'un ordre de charge combinant à la fois des sites de charges inéquivalentes (degrés d'oxydation différents) et des liaisons inéquivalentes (distorsion structurale), comme montré en Figure 1.11.d, la symétrie d'inversion spatiale est brisée et une polarisation ferroélectrique spontanée peut apparaître [Efremov, 2004].

Notons que la plupart des matériaux multiferroïques dans lesquels la ferroélectricité est induite par un ordre de charge sont des composés type I (pour lesquels le magnétisme et la ferroélectricité apparaissent à des températures de transition différentes). Cependant, certains composés de type II, comme les manganites de terre-rare complexes du type RMn_2O_5 [Hur, 2004] ou comme $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (Cf. Chapitre 7) présentent des ordres ferroélectriques dus

à une onde de densité de charge qui apparaissent en même temps qu'un ordre magnétique non-colinéaire.

1.2.4 Ferroélectricité d'origine géométrique

La ferroélectricité d'origine géométrique est, comme son nom l'indique, induite par des déplacements géométriques de plusieurs ions au sein de la structure cristalline.

C'est par exemple le cas dans certaines manganites de terre-rare, comme YMnO_3 , dans lesquelles la ferroélectricité provient du basculement des blocs bipyramides MnO_5 , comme schématisé en Figure 1.12. Les ions oxygènes du double tétraèdre se retrouvent alors à des distances inéquivalentes des ions terre-rare et les liaisons R-O forment trois dipôles électriques par maille dont deux sont dirigées dans un sens et la troisième dans le sens opposé, ce qui brise la symétrie d'inversion et permet l'émergence de la polarisation ferroélectrique [Van Aken, 2004].

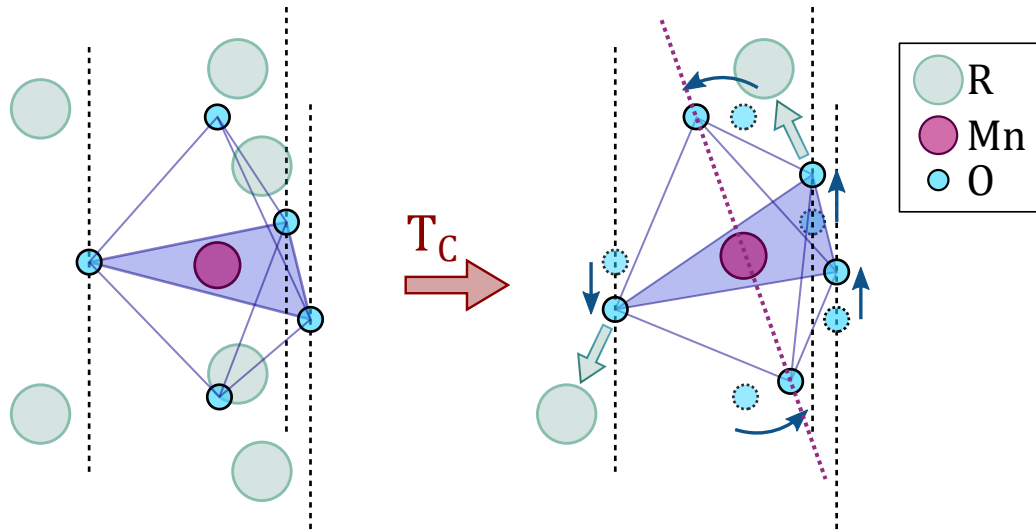


FIGURE 1.12 – Exemple de ferroélectricité d'origine géométrique dans h-RMnO_3 : le basculement de la bipyramide tétraédrique MnO_5 génère l'apparition de dipôles R-O (flèches vertes) et induit une polarisation électrique macroscopique.

La ferroélectricité d'origine géométrique est souvent issue d'une transition structurale. Il s'agit donc souvent d'une ferroélectricité impropre dont le paramètre d'ordre principal est celui de la transition du réseau cristallin. En revanche, les composés présentant ce type de ferroélectricité impropre sont généralement des matériaux multiferroïques de type I dans lesquels l'ordre magnétique apparaît à une température différente et en général plus basse¹¹.

11. On voit donc ici que, bien qu'un multiferroïque de type II soit nécessairement un ferroélectrique impropre où la ferroélectricité est d'origine magnétique, la classification des multiferroïques (type I et type II) ne coïncide pas nécessairement avec le type de ferroélectricité qui y apparaît (propre ou impropre).

1.3 Ferroélectricité impropre d'origine magnétique et couplage magnéto-électrique

La ferroélectricité impropre apparaît comme une conséquence d'une autre transition de phase (magnétique, structurale...). Cette partie présente certaines théories sur l'origine microscopique possible d'une polarisation ferroélectrique apparaissant lors d'une transition de phase magnétique, en particulier lors de l'établissement d'un ordre de spin non-colinéaire.

1.3.1 Couplage magnéto-électrique statique et interaction de Dzyaloshinskii Moriya inverse

Dans la plupart des ferroélectriques impropres magnéto-électriques, les théories développées attribuent l'origine de la ferroélectricité à une interaction de type Dzyaloshinskii-Moriya inverse, représentée schématiquement en Figure 1.13. Dans cette interaction, l'instauration d'un ordre magnétique non-colinéaire génère, par le biais du couplage spin-orbite et des interactions d'échanges décrites en section 1.1.1, un déplacement des charges ¹² à l'origine de la ferroélectricité.

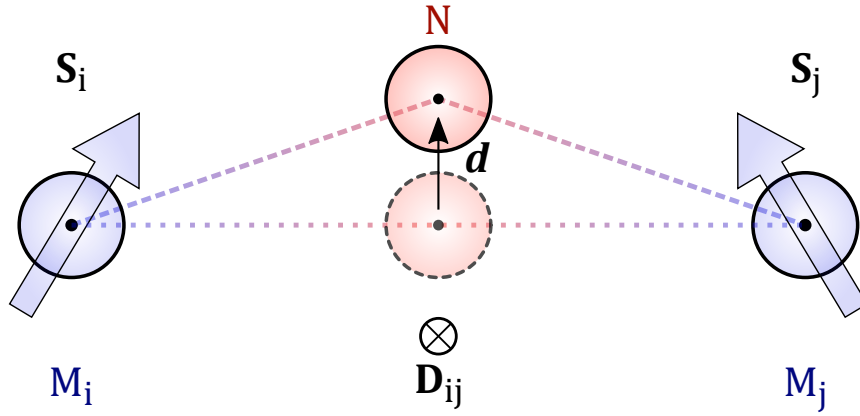


FIGURE 1.13 – Représentation schématique de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse (DMI) : la non-colinéarité des spins des ions magnétiques M_i et M_j génère, à travers le couplage spin-orbite et l'interaction de superéchange, le déplacement d de l'ion non-magnétique N (en général un oxygène), donnant lieu, du fait du déplacement des charges à une polarisation électrique.

De nombreuses théories ont tenté d'éclaircir les origines microscopiques d'une telle ferroélectricité impropre. Elles se regroupent en deux grandes catégories : celles faisant intervenir

12. Ce déplacement des charges peut correspondre à un déplacement ionique comme montré en Figure 1.13 mais il peut également être interprété comme une polarisation des orbitales du chemin de super-échange comme nous le verrons ensuite.

une polarisation ionique, due à des déplacements effectifs des ions dans la maille cristalline, et celles, moins nombreuses, pour lesquelles la polarisation ferroélectrique est d'origine électronique et provient de la polarisation des orbitales électroniques des atomes. Je présente dans ce qui suit quelques-unes de ces approches théoriques modélisant l'apparition de la ferroélectricité sous l'effet d'un couplage magnéto-électrique statique lors d'une transition vers un ordre magnétique non-colinéaire.

Théorie phénoménologique : formalisme de Ginzburg-Landau

Les premières théories élaborées pour décrire la ferroélectricité non-conventionnelle d'origine magnétique reposent sur le formalisme de Ginzburg-Landau. Elles reposent sur une description phénoménologique où l'on cherche à exprimer l'énergie libre de l'interaction magnéto-électrique en fonction des polarisations magnétique et électriques, \mathbf{M} et \mathbf{P} .

Maxim Mostovoy [Mostovoy, 2006, Mostovoy, 2008] montre que la polarisation ferroélectrique peut s'écrire en fonction de la variation spatiale de l'aimantation comme :

$$\mathbf{P} = \gamma\chi_e [(\mathbf{M} \cdot \nabla)\mathbf{M} - \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})] \quad (1.28)$$

où χ_e est la susceptibilité diélectrique en l'absence de magnétisme. En considérant une onde de densité de spin de vecteur d'onde \mathbf{Q} , l'aimantation du système peut s'exprimer :

$$\mathbf{M} = M_1 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) \mathbf{e}_1 + M_2 \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) \mathbf{e}_2 + M_3 \mathbf{e}_3 \quad (1.29)$$

où les vecteurs $(\mathbf{e}_i)_{i=1,2,3}$ forment une base orthonormée. Une telle expression de l'aimantation permet de décrire des ordres de spins sinusoïdaux (dans le cas où seul M_1 ou M_2 est non nul), hélicoïdaux le long de \mathbf{e}_3 (dans le cas où les coefficients M_1 et M_2 sont non nuls), et hélicoïdaux coniques avec un léger moment ferromagnétique si en plus M_3 est non nul. Mostovoy montre ainsi que la polarisation ferroélectrique moyenne est orthogonale au vecteur d'onde magnétique \mathbf{Q} et à l'axe hélicoïdal et peut s'exprimer :

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} \mathbf{P} = \gamma\chi_e M_1 M_2 (\mathbf{e}_3 \times \mathbf{Q}) \quad (1.30)$$

ce qui explique qu'un ordre sinusoïdal (dans lequel soit M_1 soit M_2 s'annule) ne crée pas de polarisation spontanée au contraire d'un ordre spiral.

Théorie des courants de spins et polarisation des orbitales électroniques

Katsura, Nagaosa et Balatsky ont, de leur côté, développé une théorie qui attribue l'apparition de la ferroélectricité à une polarisation des orbitales électroniques. Ils montrent qu'un ordre antiferromagnétique de type spiral induit des courants de spin $\mathbf{j}_s \propto \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ (et donc perpendiculaire au plan de rotation des spins) entre les atomes portant des spins non colinéaires. Ces courants induisent eux-mêmes une polarisation ferroélectrique qui est donnée par [Katsura, 2005, Katsura, 2007] :

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon_0 \mu_{AC}}{\alpha e^2} \left\langle \frac{\mathbf{M} \times \nabla \times \mathbf{M}}{M^2} \right\rangle \quad (1.33)$$

où α est la constante de couplage spin-orbite et $\mu_A = \frac{ge}{2mc}$.

Notons que ce modèle semble de premier abord en apparente contradiction avec la théorie KNB pour laquelle la norme de la polarisation est proportionnelle à la constante de couplage spin-orbite. En réalité, l'équation (1.33) implique que la polarisation électrique diverge pour un couplage spin-orbite nul ($\alpha = 0$) et donc que ce modèle n'est pas valable pour des valeurs de α trop faibles. Hu donne comme valeur minimale de validité du modèle :

$$\alpha_{min} = \frac{1}{M_0} \sqrt{\frac{\varepsilon_0^2 \lambda}{m^* e^2}} \quad (1.34)$$

avec m^* la masse effective des électrons et λ une constante dépendant de la structure du réseau cristallin. Ce modèle théorique s'applique à des matériaux qui ne sont pas des isolants conventionnels, c'est à dire pas des isolants de bande.

La polarisation ferroélectrique générée par ce type de mécanisme microscopique est prédite avec une valeur maximale de $0.3 \mu C.cm^{-2}$ soit très inférieure à la polarisation maximale mesurée dans les ferroélectriques conventionnels ($26 \mu C.cm^{-2}$ pour $BaTiO_3$).

Déplacements ioniques

Cette théorie, développée par Sergienko et Dagotto [Sergienko, 2006] met en jeu une interaction du type Dzyaloshinskii-Moriya inverse dans laquelle la brisure de symétrie d'inversion responsable de l'apparition de la ferroélectricité se fait par un déplacement des atomes d'oxygène hors de leur position d'équilibre.

Ils montrent ainsi que pour un réseau de spins non-colinéaires définis par :

$$S_n^{x,y,z} = S_0^{x,y,z} \cos(n\theta + \alpha_{x,y,z}) \quad (1.35)$$

avec n l'indice d'indexation des spins dans la direction x , l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse (DMI) génère un déplacement des atomes d'oxygène par rapport à leur position d'équilibre (le long de la direction z) qui peut s'écrire :

$$\delta z = \frac{\gamma}{\kappa} S_0^x S_0^z \sin(\theta) \sin(\alpha_x - \alpha_z) \quad (1.36)$$

avec γ une constante caractéristique de l'interaction DMI et κ la constante de force de rappel maintenant les atomes d'oxygènes à leur position d'équilibre.

Les atomes d'oxygène, en se déplaçant tous dans la même direction selon z , vont alors générer la polarisation ferroélectrique.

1.3.2 Couplage magnéto-électrique dynamique : électromagnons

Dans les matériaux multiferroïques de type II, où la ferroélectricité est magnétiquement induite, les interactions magnéto-électriques sont en général très importantes et peuvent donner lieu, au-delà du couplage magnéto-électrique statique décrit précédemment, à un couplage magnéto-électrique dynamique. Dans certains composés, ce couplage dynamique entre l'ordre magnétique et la ferroélectricité conduit à l'apparition d'excitations hybrides, ayant un caractère à la fois électrique et magnétique, baptisées "électromagnons". Ces excitations correspondent à l'hybridation d'une excitation d'onde de spin (magnon) avec un ou plusieurs modes de vibration polaires (phonons) du réseau et ont été postulées théoriquement par Bar'yakhtar et Chupis en 1970 [Bar'yakhtar, 1970].

Elles ont été observées pour la première fois il y a dix ans dans les manganites de Terbium et de Gadolinium (TbMnP_3 et GdMnO_3) par des mesures de spectroscopie THz en transmission [Pimenov, 2006a]. La Figure 1.15, reproduite de la référence [Pimenov, 2006a], montre les spectres THz de basses énergies où ces excitations hybrides apparaissent. Elles se présentent comme des excitations larges ($\Delta\lambda = 10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$) et apparaissent à basses énergies ($< 100\text{ cm}^{-1}$) et en dessous de T_N (la température d'ordre magnétique). Ces pics dans les spectres THz sont assimilables à des excitations magnétiques. La spectroscopie THz étant sensible aux excitations polaires ces excitations apparaissent ainsi comme des excitations magnétiques ayant un caractère polaire. De plus, ces excitations sont sensibles à l'orientation du champ électrique THz et ne sont activées que pour un champ électrique le long de l'axe a du cristal (Fig. 1.15). L'application d'un champ magnétique extérieur, qui induit une réorganisation de la structure magnétique dans ces deux composés, fait disparaître cette excitation.

Ces excitations hybrides ont, depuis, été observées par d'autres techniques et dans plusieurs multiferroïques de type II. Elles ont été observées en spectroscopie infrarouge dans YMn_2O_5 et TbMn_2O_5 [Sushkov, 2007] ainsi que dans différentes compositions de $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ [Valdés Aguilar, 2007]. Des pics larges émergeant en même temps qu'un ordre magnétique et activés pour un champ électrique de sonde parallèle à l'axe a ont également été observés dans des spectres THz dans DyMnO_3 [Kida, 2008]. Dans TbMnO_3 , des mesures ultérieures confirment l'observation de ces excitations [Valdés Aguilar, 2009] et une étude par spectroscopie Raman sous champ magnétique extérieur montre la déshybridation de ces modes en des excitations purement magnétiques pour des champs suffisamment importants [Rovillain, 2011a].

Des excitations similaires, activées électriquement et apparaissant avec un ordre magnétique spiral, ont également récemment été mises en évidence dans le langasite de Fer au Niobium ($\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) [Chaix, 2013]. Enfin, j'ai pu observer durant cette thèse, pour la première fois, des excitations similaires dans la quadruple manganite de Calcium $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (Cf. Chapitre 7) et qui ont été reportées lors de mesures ultérieures sur échantillons polycristallins [Kadlec, 2014].

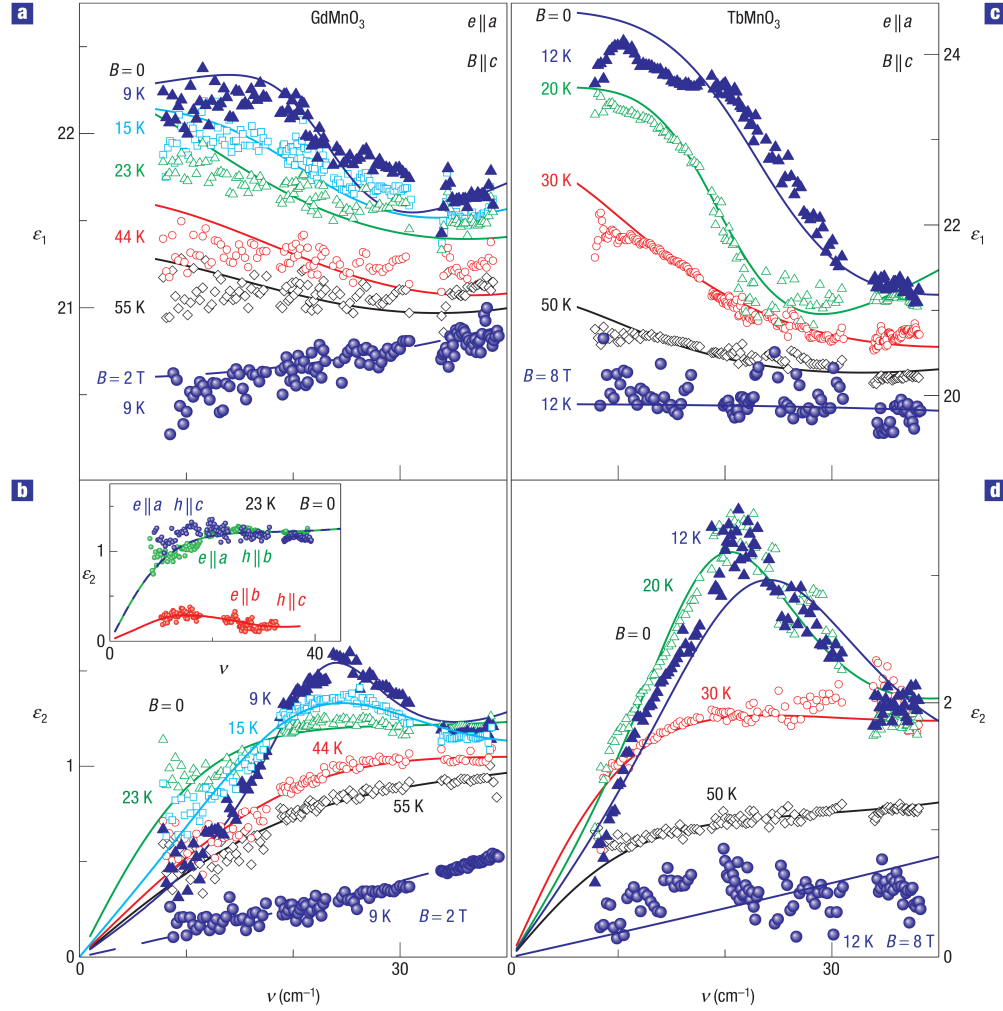


FIGURE 1.15 – Figure reproduite de la référence [Pimenov, 2006a] : électromagnons dans GdMnO_3 (a, b) et TbMnO_3 (c, d). Les symboles vides représentent les données expérimentales en l'absence de champ magnétique extérieur, les lignes pleines représentent les ajustements lorentziens. Les sphères pleines représentent les données sous champ magnétique le long de l'axe c (de 2 et 8 T respectivement dans les deux composés). Les données correspondantes en champ nul sont montrées par les triangles pleins. L'insert de la Figure 1.15.c montre la sélection par un champ électrique d'excitation le long de l'axe a dans TbMnO_3 .

1.4 Le Raman : une technique adaptée à l'étude des ordres et des couplages multiferroïques

La diffusion Raman est un outil qui permet de sonder de nombreux types d'excitations : les excitations magnétiques, les excitations électroniques, les modes de vibration du réseau (phonons), les excitations de champ cristallin et, de façon générale, tout ce qui peut venir moduler les nuages électroniques de la matière [Devereaux, 2007]. C'est, de plus, une technique sensible aux symétries des excitations sondées ce qui permet d'obtenir des informations précieuses pour la compréhension des mécanismes en matière condensée. Elle est très utilisée pour l'étude des gaps supraconducteurs et des origines de la supraconductivité non conventionnelle [Le Tacon, 2006, Gallais, 2016]. Des hybridations qui semblent être analogues à un mode de Higgs ont récemment pu être observées dans des dichalcogénures par spectroscopie Raman [Méasson, 2014]. La spectroscopie Raman apparaît ainsi comme une technique de choix pour l'étude des ordres multiferroïques et de leurs couplages, en particulier pour l'étude des excitations hybrides que sont les électromagnons.

La technique Raman, couplée à la possibilité expérimentale d'appliquer des contraintes, des champs électriques et magnétiques et de descendre à basses températures, permet de suivre ces différentes excitations, signatures des différents ordres (magnétiques, structurales, ferroélectriques...) qui existent dans les diagrammes de phases complexes des matériaux multiferroïques.

Chapitre 2

Diffusion inélastique de la lumière : spectroscopie Raman

La diffusion inélastique de la lumière désigne un processus de diffusion au cours duquel la longueur d'onde de la lumière varie ; par opposition à la diffusion élastique qui se fait à énergie constante. Elle a été découverte en 1928 simultanément par C.V. Raman et K.S. Krishnan dans les liquides organiques [Raman, 1928] et par G. Landsberg et L. I. Mandelstam dans des cristaux de quartz [Landsberg, 1928], et a valu le prix Nobel de physique à C.V. Raman¹ deux années plus tard, en 1930. La découverte, en 1960, puis l'industrialisation des sources laser a, depuis, permis le développement croissant de techniques expérimentales utilisant la diffusion Raman.

La technique basée sur ce processus de diffusion, la spectroscopie Raman, est aujourd'hui largement utilisée dans de nombreux domaines expérimentaux et en particulier en physique de la matière condensée où elle permet de sonder de nombreuses propriétés physiques. Elle permet, en effet, de sonder les phonons, et donc la dynamique des réseaux cristallins, mais également d'avoir accès aux excitations électroniques et de champ cristallin, aux excitations magnétiques ainsi qu'à tout effet physique interagissant avec la structure électronique du composé sondé [Devereaux, 2007].

Ce chapitre, dédié à la présentation de la diffusion Raman d'un point de vue théorique, a pour objectif d'en exposer succinctement les grands principes et de donner au lecteur des éléments de compréhension pour les résultats de cette thèse. J'y présente d'abord une approche classique du processus de diffusion Raman par une excitation harmonique avant de donner les grandes étapes de la description quantique de la diffusion Raman. Pour terminer, nous verrons comment la diffusion Raman permet de sélectionner les symétries sondées.

1. Seul le nom de Raman sera retenu pour nommer le processus physique et sur ces quatre physiciens, c'est d'ailleurs lui seul qui recevra le prix Nobel de 1930.

2.1 Processus de diffusion inélastique

Différents types d'interaction lumière-matière

Lors de l'illumination d'un échantillon par une source monochromatique, différents processus d'interaction lumière-matière, schématisés en Figure 2.1, peuvent intervenir. Les photons du faisceau incident peuvent être réfléchis ou transmis, et conserver ainsi la même énergie, ou peuvent être absorbés par le matériau ou encore diffusés. On distingue deux types de diffusion, la diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh, qui se fait à énergie constante ($\hbar\omega_s = \hbar\omega_i$) et la diffusion inélastique, ou diffusion Raman, pour laquelle l'énergie du photon diffusé est différente de celle du photon incident ($\hbar\omega_s \neq \hbar\omega_i$). Si la diffusion Rayleigh est essentiellement due aux variations spatiales statiques (aspérités de surface, impuretés...), la diffusion Raman, elle, correspond à des fluctuations temporelles (vibrations, excitations électroniques ou magnétiques...) du système sondé.

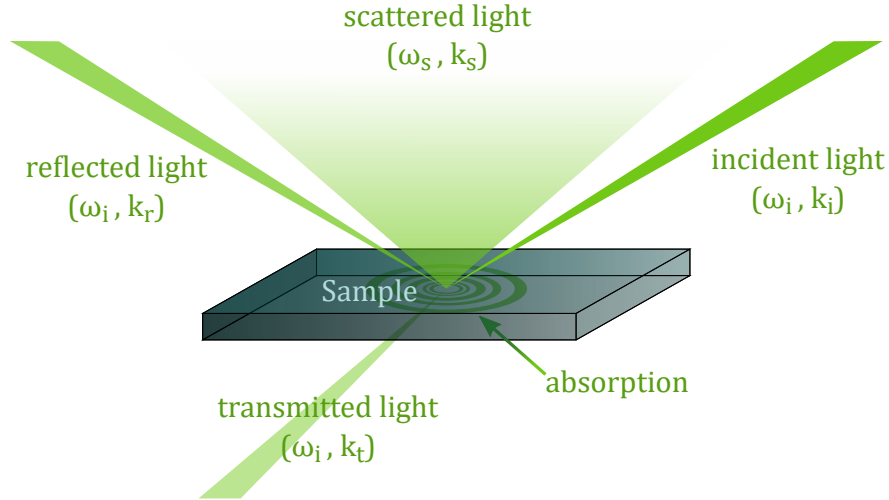


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des différents types d'interaction lumière-matière possibles lors de l'excitation d'un échantillon par un faisceau lumineux monochromatique.

Dans le second cas, lorsque $\hbar\omega_s \neq \hbar\omega_i$, on peut distinguer deux types de processus : le processus Stokes qui correspond à la création d'excitation(s) dans le matériau (et donc à un déplacement Raman $\omega = \omega_i - \omega_s > 0$) et le processus Anti-Stokes qui correspond à la destruction d'excitation(s) (et donc à un déplacement Raman $\omega = \omega_i - \omega_s < 0$).

Processus de diffusion Raman

La diffusion Raman est un processus indirect, médié par les électrons du système : le photon incident excite un électron du système vers des niveaux (virtuels) d'énergie supérieure. En se désexcitant, cet électron va créer une (ou des) excitation(s) d'énergie totale $\hbar\omega$ dans le milieu et un photon d'énergie $\hbar\omega_s = \hbar(\omega_i - \omega)$ est diffusé. Réciproquement, des excitations peuvent être détruites dans le matériau et le photon diffusé aura pour énergie

$\hbar\omega_s = \hbar(\omega_i + \omega)$. L'électron peut être excité vers un niveau d'énergie intermédiaire dans une même bande d'énergie ou dans une bande d'énergie différente. Lorsque l'énergie du photon incident (et donc du laser d'excitation utilisé) ou l'énergie du photon diffusé correspondent à des niveaux d'énergie réels la diffusion Raman est amplifiée : on parle alors de diffusion Raman résonnante.

Les excitations créées (ou détruites) peuvent être de nature collective comme c'est le cas lors d'excitations phononiques (excitation collective de vibration du réseau cristallin) ou magnoniques (excitation collective des spins du système) mais il peut également s'agir d'excitations individuelles comme c'est le cas lors de la formation d'une paire électron-trou. La représentation schématique de deux processus Stokes ($\omega > 0$) avec d'une part la création d'un phonon et d'autre part la création d'une paire électron-trou (ou exciton) d'énergie $\hbar\omega$, est montrée en Figure 2.2.

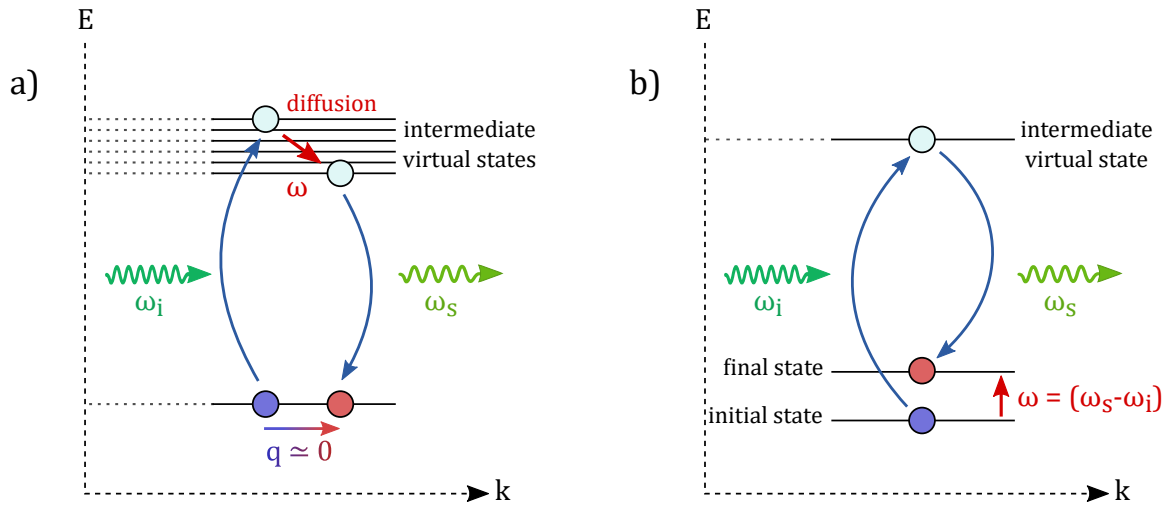


FIGURE 2.2 – Représentation schématiques des processus Raman de création d'un phonon (a) et d'une paire électron-trou (b) de pulsation $\omega = \omega_i - \omega_s$.

Lors du processus de création (Stokes) schématisé en Figure 2.2.a, l'électron excité diffuse sur le réseau cristallin, créant une excitation phononique (c'est à dire une excitation de vibration du réseau cristallin) puis relaxe vers son état initial en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega_s$ inférieure à celle du photon incident. Lors d'un processus Raman électronique, comme schématisé en Figure 2.2.b, en revanche, l'électron excité dans son état intermédiaire relaxe vers un état final différent de l'état initial créant une paire électron-trou autour du niveau de Fermi du système.

2.2 Approche classique de la diffusion Raman

Polarisation et susceptibilité électrique

Une bonne manière d'appréhender rapidement le processus Raman est sa description classique en terme de polarisation et susceptibilité électrique. C'est donc par là que nous allons commencer.

En effet, sous l'action d'un champ électrique extérieur (en l'occurrence, ici, celui de l'onde lumineuse incidente) une polarisation électrique est induite dans le milieu. Dans le cas de champs électriques de la lumière de faibles intensités, comme c'est le cas dans nos expériences de spectroscopie Raman², la polarisation induite découle du champ électrique appliqué lors de l'illumination par une onde lumineuse :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}} \mathbf{E}_i \quad (2.1)$$

avec ε_0 la permittivité du vide³ et $\underline{\underline{\chi}}$ le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre deux.

En considérant que le champ électrique incident \mathbf{E}_i peut s'exprimer sous la forme d'une onde plane :

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) = E_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \mathbf{e}_i \quad (2.2)$$

avec \mathbf{e}_i le vecteur unitaire de polarisation de la lumière incidente tel que $\mathbf{E}_0 // \mathbf{e}_i$, il découle de l'équation (2.1) que la polarisation électrique peut également s'exprimer sous la forme d'une onde plane :

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{P}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) = \varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}} \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.3)$$

Processus de diffusion par une excitation harmonique

La susceptibilité électronique va être modulée par les fluctuations temporelles du système, comme par exemple par les fluctuations temporelles du réseau atomique, c'est à dire les vibrations du réseau, ou phonons. Je m'intéresse, dans ce qui suit, à la description classique de la diffusion Raman pour des excitations phononiques, mais notons qu'il est possible de décrire de la même manière d'autres types d'excitations.

Pour des déplacements atomiques \mathbf{u} de faible amplitude, l'approximation de la réponse linéaire nous permet d'exprimer la susceptibilité électronique en fonction de sa dérivée première par rapport à \mathbf{u} :

2. Un calcul rapide d'ordre de grandeur en assimilant la puissance à la norme du vecteur de Poynting nous donne une intensité de champ électrique de l'ordre du volt par mètre pour des puissances laser de l'ordre de la dizaine de milliwatts.

3. $\varepsilon_0 \simeq 8.85418782 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ A}^2 \text{ s}^4$.

$$\underline{\chi} = \underline{\chi}_0 + \left(\frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \mathbf{u}} \right)_0 \mathbf{u} \quad \text{avec}^4 \quad \mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2.4)$$

En combinant les expressions des équations (2.3) et (2.4), on obtient l'expression de la polarisation électrique en fonction des fluctuations du premier ordre de la susceptibilité électrique par rapport aux petits déplacements atomiques :

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \varepsilon_0 E_0 \mathbf{e}_i \underline{\chi}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ & + \frac{\varepsilon_0 E_0 \mathbf{e}_i \mathbf{u}_0}{2} \left(\frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \mathbf{u}} \right)_0 \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega)t] \\ & + \frac{\varepsilon_0 E_0 \mathbf{e}_i \mathbf{u}_0}{2} \left(\frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \mathbf{u}} \right)_0 \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega)t] \end{aligned} \quad (2.5)$$

On peut remarquer le premier terme de l'équation (2.5), que nous noterons pour la suite \mathbf{P}_R , est indépendant de la fréquence de l'excitation phononique et ne dépend que de la fréquence de l'onde lumineuse incidente. Il s'agit du terme à l'origine de la diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh) et qui provient du terme $\underline{\chi}_0$, donc simplement de l'illumination de la matière par un champ incident. Les deux termes suivants, que nous noterons \mathbf{P}_S et \mathbf{P}_{AS} , font intervenir les fluctuations temporelles de la susceptibilité électrique dûes aux vibrations du réseau et ont quant à eux des fréquences différentes de celle de l'onde incidente. Ils sont donc à l'origine de la diffusion inélastique (Raman) de la lumière par le cristal et correspondent respectivement à la création et à la destruction d'une excitation de vibration du réseau cristallin de fréquence ω et de vecteur d'onde \mathbf{q} (processus Raman Stokes et Anti-Stokes).

Champ électrique de la lumière diffusée

Le champ électrique de l'onde diffusée, \mathbf{E}_s , dépend de cette polarisation induite. Dans ce paragraphe, je vais détailler l'obtention de l'expression du champ électrique de la lumière diffusée, lors d'un processus de création d'une excitation (\mathbf{q}, ω) , à partir du terme Stokes, \mathbf{P}_S , de la polarisation induite. Ce terme est donné en équation 2.5 et peut se réécrire :

$$\mathbf{P}_S(\mathbf{k}_s, \omega_s) = \mathbf{P}_S(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cdot e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \omega_s t)} \cdot \mathbf{e}_P \quad (2.6)$$

où

$$\begin{cases} \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i - \mathbf{q} \\ \omega_s = \omega_i - \omega \end{cases} \quad (2.7)$$

4. On suppose que les déplacements atomiques peuvent s'écrire sous la forme d'une oscillation harmonique simple. Notons que toute excitation de type harmonique pourrait également correspondre à ce traitement classique, comme par exemple un magnon.

Dans la zone de l'échantillon illuminé par le faisceau laser incident, c'est à dire dans un volume $V = L^3$ avec L la longueur de pénétration de la lumière dans l'échantillon, cette polarisation induite est non nulle⁵ et va générer à son tour un champ électrique dans l'échantillon que nous appellerons \mathbf{E}_{ind} . Ce champ a la même fréquence ω_s que la polarisation induite dont il est issu. Son vecteur d'onde en revanche, que nous noterons K_s , n'est pas nécessairement le même que celui de la polarisation (k_s) et la dépendance spatiale de \mathbf{E}_{ind} se détermine à partir des équations de Maxwell :

$$\mathbf{rot}(\mathbf{rot}(\mathbf{E}_{ind})) - \frac{\eta_s^2 \omega_s^2}{c^2} \mathbf{E}_{ind} = \frac{\omega_s^2}{\varepsilon_0 c^2} \cdot \mathbf{P}_S(\mathbf{k}_s, \omega_s) \mathbf{e}_P \cdot e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})} \quad (2.8)$$

La solution de cette équation s'exprime comme la somme d'une contribution homogène solution de l'équation libre et d'une contribution particulière :

$$\mathbf{E}_{ind} = \mathbf{E}_h e^{i(\mathbf{K}_s \cdot \mathbf{r})} + \mathbf{E}_p e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})} \quad (2.9)$$

La solution particulière correspond à l'onde contrôlée par la polarisation induite, \mathbf{P}_S et son vecteur d'onde est imposé par cette dernière. La partie homogène, elle, correspond physiquement aux ondes électromagnétiques de fréquence ω_s existant librement dans le matériau en l'absence de polarisation induite par la lumière incidente et vérifie :

$$\mathbf{E}_h \cdot \mathbf{K}_s = 0 \quad \text{avec} \quad K_s = \frac{\eta_s \omega_s}{c} \quad (2.10)$$

En substituant l'expression (2.9) dans l'équation de Maxwell-Gauss et en résolvant l'équation différentielle ainsi obtenue, on trouve :

$$\mathbf{E}_p = \frac{K_s^2 \mathbf{P}_S - (\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{P}_S) \mathbf{k}_s}{\varepsilon_0 \eta_s^2 (k_s^2 - K_s^2)} \quad (2.11)$$

En posant les conditions aux limites de la zone illuminée de l'échantillon, en 0 et en L , on obtient :

$$\begin{cases} E_h = E_p = 0 \\ E_h e^{iK_s L} + E_p e^{ik_s L} = E_s e^{iK_s L} \end{cases} \quad (2.12)$$

avec E_s l'amplitude du champ électrique de la lumière diffusée hors de l'échantillon.

Après élimination de la partie homogène et substitution de E_p avec l'expression (2.11), on obtient l'expression du champ électrique de la lumière diffusée :

$$\mathbf{E}_s = \frac{K_s \cdot \mathbf{P}_S}{\varepsilon_0 \eta_s (k_s^2 - K_s^2)} \cdot \mathbf{e}_s \cdot (e^{i(k_s - K_s) \cdot L} - 1) \quad (2.13)$$

où \mathbf{P}_S correspond à la norme du terme Stokes de la polarisation induite, η_s est l'indice de réfraction du milieu sondé, L est la longueur de diffusion dans l'échantillon, et \mathbf{e}_s correspond au vecteur unitaire de polarisation du champ électrique diffusé.

5. Au delà de la longueur de pénétration de la lumière dans le matériau la polarisation induite s'annule avec le champ incident.

Intensité Raman diffusée

La moyenne sur un cycle de l'intensité lumineuse de l'onde diffusée (\mathbf{k}_s, ω_s) est donnée par :

$$I_m = 2\varepsilon_0 c \eta_s \mathbf{E}_s^* \mathbf{E}_s \quad (2.14)$$

L'intensité totale diffusée est obtenue en intégrant le champ diffusé à une fréquence donnée (équation (2.13)) sur les fréquences ω_s du spectre et en sommant les contributions d'intensité pour tous les vecteurs d'onde \mathbf{k}_s présents dans les termes Stokes de la polarisation induite. Le résultat doit également être moyenné en fonction des fluctuations de l'amplitude P_S ⁶ de la polarisation induite, ce qui donne :

$$I_s = 2\varepsilon_0 c \eta_s \sum_{\mathbf{k}_s} \int d\omega_s \int d\omega'_s \frac{K_s^2 K_s'^2}{\varepsilon_0^2 \eta_s^4} \langle \mathbf{e}_s P_S^*(\mathbf{k}_s, \omega_s) \cdot \mathbf{e}_s P_S(\mathbf{k}_s, \omega'_s) \rangle \times (e^{-i(k_s - K_s)L} - 1) (e^{i(k_s - K_s')L} - 1) \quad (2.15)$$

où $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne sur les fluctuations de P_S . Cette moyenne est égale au produit de la moyenne à ω_s fixé par une fonction de Dirac :

$$\langle \mathbf{e}_s P_S^*(\mathbf{k}_s, \omega_s) \cdot \mathbf{e}_s P_S(\mathbf{k}_s, \omega'_s) \rangle = \langle \mathbf{e}_s P_S^*(\mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{e}_s P_S(\mathbf{k}_s) \rangle_{\omega_s} \cdot \delta(\omega_s - \omega'_s) \quad (2.16)$$

d'où

$$I_s = \sum_{\mathbf{k}_s} \int d\omega_s \frac{2c K_s^2}{\varepsilon_0^2 \eta_s^3} \langle \mathbf{e}_s P_S^*(\mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{e}_s P_S(\mathbf{k}_s) \rangle_{\omega_s} \cdot |e^{i(k_s - K_s)L} - 1|^2 \quad (2.17)$$

Pour simplifier l'expression (2.17), on peut utiliser la limite :

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{|e^{i(k_s - K_s)L} - 1|^2}{(k_s - K_s)} = 2\pi L \delta(k_s - K_s) \quad (2.18)$$

Dans le cas où la zone de diffusion dans l'échantillon n'est pas infinie, c'est à dire dans les cas réels, la fonction de delta de Dirac peut être remplacée par une fonction plus large spectralement mais dont la valeur en dehors de 0 reste faible tant que $|k_s - K_s| < 2\pi/L$, ce qui est généralement le cas et la limite (2.18) reste en général applicable.

De plus, le passage à limite continue pour la sommation sur les vecteurs d'ondes k_s de la polarisation induite s'écrit :

$$\sum_{\mathbf{k}_s} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int \int dk_s d\Omega k_s^2 \quad (2.19)$$

avec Ω l'angle solide de diffusion.

6. Sous entendu $P_S(\mathbf{k}_s, \omega_s)$.

L'intensité de la lumière diffusée (pour un processus Stokes et à une énergie $\hbar\omega_s$) dans un angle solide $d\Omega$ est alors donnée par :

$$I_s = \frac{V\eta_s L}{8\pi^2 \varepsilon_0 c^3} \int d\Omega \int d\omega_s \omega_s^4 \langle \mathbf{e}_s \cdot \mathbf{P}_S^*(\omega_s) \mathbf{e}_s \cdot \mathbf{P}_S(\omega_s) \rangle \quad (2.20)$$

où $V = L^3$ correspond au volume sondé dans l'échantillon et $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne sur les fluctuations de la polarisation induite.

Le traitement détaillé de cette approche classique est donné en référence [Hayes, 2004]. Notons que cette description classique a été faite en considérant la susceptibilité électrique et non pas la polarisabilité, qui est une grandeur locale, puisque nous nous intéressons ici à la création d'un mode de vibration collectif. Bien évidemment, au niveau local, le champ électrique de l'onde lumineuse module la polarisabilité des nuages électroniques entourant les différents atomes et une description locale du processus est également envisageable.

2.3 Approche quantique de la diffusion Raman

Le traitement quantique de la réponse Raman pour les processus de diffusion électroniques⁷, phononiques et magnoniques étant très subtil et techniquement très calculatoire. Dans la mesure où mes travaux de thèse ne s'appuient pas sur ce type de calculs, je me contenterai, afin de ne pas alourdir inutilement ce manuscrit, de donner dans cette section les ingrédients nécessaires et les grandes étapes d'un tel traitement. Pour un développement détaillé de la réponse Raman d'un point de vue quantique, le lecteur pourra se reporter aux références [Hayes, 2004, Loudon, 2000] et aux thèses [Gallais, 2003, Le Tacon, 2006].

Etapes du traitement

Afin d'obtenir l'intensité Raman diffusée il est d'abord nécessaire de déterminer le nombre de photons diffusés. En effet, l'intensité Raman diffusée pour un déplacement Raman ω donné et dans un angle solide de collection $d\Omega$ est proportionnelle au nombre dN de photons diffusés avec une énergie $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega$ (modulé par le rendement de détection du dispositif expérimental). Ce nombre de photons découle de la section efficace différentielle de diffusion Raman :

$$dN = \Phi_I d\Omega \int d\omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \quad (2.21)$$

avec Φ_I le flux de photons incidents.

La section efficace différentielle de diffusion correspond à la probabilité qu'un photon incident d'énergie initiale $\hbar\omega_i$ soit diffusé inélastiquement dans un angle solide $d\Omega$ avec une énergie comprise entre $\hbar\omega_s$ et $\hbar(\omega_s + d\omega)$ et peut s'exprimer comme :

7. Les processus Raman électroniques sont responsables du fond électronique dans les spectres, que je n'aborderai pas du tout dans cette thèse, mais qui est indispensable pour l'étude de nombreux systèmes comme par exemple les supraconducteurs.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(q, \omega_i, \omega_s) = \frac{\rho(\omega_s)}{\Phi_I} \langle \sum_f |P_{if}|^2 \rangle \quad (2.22)$$

où ρ correspond à la densité d'états du photon diffusé, P_{if} au taux de diffusion et où $\langle \dots \rangle$ correspond à la moyenne thermique :

$$\langle X(t) \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} X(t))}{\text{Tr}(e^{-\beta H})} \quad (2.23)$$

avec $\beta = 1/k_B T$ et H le hamiltonien du système.

Le taux de diffusion introduit en (2.22), correspond à la probabilité par unité de temps pour que le système transite d'un état initial $|\psi_i\rangle$ d'énergie E_i à un état final $|\psi_f\rangle$ d'énergie E_f et se calcule à partir de la règle d'or de Fermi :

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | H | \psi_i \rangle \delta(E_i - E_f) \quad (2.24)$$

La connaissance du hamiltonien du système, en l'occurrence le matériau sondé, en interaction avec la lumière, ainsi que des états qui lui sont accessibles est donc nécessaire au calcul de l'intensité Raman diffusée et c'est donc par là que nous allons commencer.

2.3.1 Hamiltonien du système : interaction lumière-matière et excitations du système

Je donne dans cette section les différents hamiltoniens qui permettent de tenir compte de l'interaction lumière-matière et de décrire les excitations de champ cristallin et les excitations magnétiques.

Hamiltonien d'interaction lumière-matière

Considérons d'abord le hamiltonien H_0 du système sans interactions, c'est à dire le hamiltonien décrivant N électrons libres, sans interactions, dans un potentiel coulombien simple et baignant dans le champ électromagnétique des photons considérés seuls et sans interactions :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + H_{Coulomb} + H_{champ} \quad (2.25)$$

où $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ correspond à l'opérateur impulsion, $H_{Coulomb}$ aux interactions coulombiennes et H_{champ} au champ électromagnétique libre, avec :

$$H_{champ} = \frac{\varepsilon_0}{2} \int d\mathbf{r} (\mathbf{E}(\mathbf{r})^2 + (c\mathbf{B}(\mathbf{r}))^2) \quad (2.26)$$

Afin de rendre compte de l'interaction lumière-matière qui intervient à travers le couplage entre le potentiel vecteur $\hat{\mathbf{A}}$ du champ électromagnétique et la charge des électrons, on effectue la transformation suivante de l'opérateur impulsion dans la relation (2.25) :

$$\hat{\mathbf{p}}_i \rightarrow \hat{\mathbf{p}}_i - e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.27)$$

avec e la charge de l'électron⁸ et $\hat{\mathbf{A}}$ le potentiel vecteur du champ électromagnétique dans la jauge de Coulomb ($\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$).

Le hamiltonien du système en présence de l'interaction électron-photon devient alors :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + H_{Coulomb} + H_{champ} - \frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.28)$$

Il est ainsi possible de réécrire le hamiltonien du système en interaction sous la forme :

$$H = H_0 + H_{e-photon} \quad (2.29)$$

avec ici :

$$H_{e-photon} = -\frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.30)$$

Le terme $H_{e-photon}$ contient deux termes distincts, l'un en \mathbf{pA} , l'autre en \mathbf{A}^2 . On pose :

$$H_{e-photon} = H_A + H_{AA} \quad (2.31)$$

avec

$$\begin{cases} H_A = -\frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \\ H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \end{cases}$$

Ce hamiltonien $H_{e-photon}$ traduit l'interaction entre les électrons et les photons dans le couplage lumière-matière et donnera lieu au processus de diffusion électronique. L'amplitude de diffusion Raman électronique se calcule en traitant la perturbation du hamiltonien d'interaction au premier ordre en \mathbf{A} , ce qui revient à traiter le terme H_{AA} au premier ordre et le terme H_A au second ordre.

Etant donné que le système étudié possède un nombre d'électrons très important, il est plus judicieux d'exprimer ce hamiltonien en utilisant le formalisme de la seconde quantification [Fetter, 2003]. Les hamiltoniens H_A et H_{AA} peuvent alors se réécrire à l'aide des opérateurs densité électronique $\hat{\rho}$ et courant $\hat{\mathbf{j}}$ de la manière suivante :

$$H_A = -\frac{e}{m} \int d^3\mathbf{r} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

8. $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \int d^3\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

avec

$$\begin{cases} \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}) \\ \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})(\mathbf{p}\hat{\psi}(\mathbf{r})) - (\mathbf{p}\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}))\hat{\psi}(\mathbf{r})] \end{cases} \quad (2.34)$$

où $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ et $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ correspondent aux opérateurs de champ fermioniques de seconde quantification qui permettent respectivement d'annihiler ou de créer une particule à la position \mathbf{r} . Ces opérateurs de création et d'annihilation peuvent s'écrire :

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \hat{c}_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

où $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ correspond à une fonction d'onde plane en \mathbf{r} et $\hat{c}_{\alpha}^{\dagger}$ et \hat{c}_{α} sont les opérateurs fermioniques qui correspondent respectivement à la création et à l'annihilation d'un électron dans l'état $|\alpha\rangle$. De manière générale, α peut représenter ici tout nombre quantique du système électronique : il peut s'agir du moment, de l'indice de bande, du spin, du moment angulaire total, etc.

Le potentiel vecteur du champ électromagnétique, dans la jauge de Coulomb, s'écrit en seconde quantification de la manière suivante :

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa,\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \omega_{\kappa}}} \mathbf{e}_{\mu} (\hat{a}_{\kappa,\mu} e^{i\kappa\mathbf{r}} + \hat{a}_{\kappa,\mu}^{\dagger} e^{-i\kappa\mathbf{r}}) \quad (2.37)$$

Les opérateurs $\hat{a}_{\kappa,\mu}$ et $\hat{a}_{\kappa,\mu}^{\dagger}$ correspondent respectivement aux opérateurs bosoniques de destruction et de création de photons de vecteur d'onde κ et de polarisation \mathbf{e}_{μ} .

En remplaçant les opérateurs densité et courant par leurs expressions en seconde quantification données en (2.34) dans les expressions (2.32) et (2.33), on obtient pour H_A et H_{AA} :

$$H_A = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V}} \sum_{\alpha,\alpha',\kappa,\mu} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha'} \frac{\langle \alpha | \mathbf{p} e^{i\kappa\mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\kappa,\mu} + \langle \alpha | \mathbf{p} e^{-i\kappa\mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\kappa,\mu}^{\dagger}}{\sqrt{\omega_{\kappa}}} \mathbf{e}_{\mu} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} H_{AA} = \frac{\hbar e^2}{4\varepsilon_0 V m} \sum_{\alpha,\alpha',\kappa,\kappa',\mu,\mu'} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha'} \frac{\langle \alpha | e^{i\kappa\mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\kappa,\mu} + \langle \alpha | e^{-i\kappa\mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\kappa,\mu}^{\dagger}}{\sqrt{\omega_{\kappa}}} \\ \times \frac{\langle \alpha | e^{i\kappa'\mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\kappa',\mu'} + \langle \alpha | e^{-i\kappa'\mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\kappa',\mu'}^{\dagger}}{\sqrt{\omega_{\kappa'}}} \mathbf{e}_{\mu} \mathbf{e}_{\mu'} \end{aligned} \quad (2.39)$$

avec

$$\langle \alpha | e^{i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}} | \alpha' \rangle = \int d^3\mathbf{r} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}} \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

$$\langle \alpha | \mathbf{p} \cdot e^{i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}} | \alpha' \rangle = \int d^3\mathbf{r} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot e^{i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}} \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

Excitations de champ cristallin

Les excitations de champ cristallin proviennent du terme H_A du hamiltonien total du système. Cependant, la forme du hamiltonien total donnée en équation (2.28) n'est pas adaptée pour décrire les excitations de champ cristallin car le lien entre le champ électromagnétique et la distribution spatiale des charges autour de l'atome n'y est pas explicite. Il est donc préférable pour décrire les excitations de champ cristallin d'utiliser le hamiltonien de Power-Zienau-Woolley [Power, 1959, Woolley, 1971] :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + H_{Coulomb} + H_{champ} + H_{ED} \quad (2.42)$$

où H_{ED} est le hamiltonien d'interaction entre le champ électrique de la lumière et le moment dipolaire de la matière. Ce hamiltonien d'interaction H_{ED} s'exprime :

$$H_{ED} = e \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{E}}_T(0) = e \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{E}}_T(0) \quad (2.43)$$

où D représente le moment dipolaire et $\hat{\mathbf{E}}_T(0)$ le champ électrique transverse à $r = 0$, c'est à dire à la surface de l'échantillon.

Ce Hamiltonien de Power-Zienau-Woolley s'obtient à partir du hamiltonien total de l'équation (2.28) par une transformation unitaire décrite en référence [Loudon, 2000]. L'avantage de cette représentation est de mettre clairement en évidence le terme d'interaction électrique-dipôle H_{ED} responsable des transitions de champ cristallin. Je ne détaillerai pas davantage ici le traitement théorique des excitations de champ cristallin mais la section efficace différentielle et la réponse Raman associées à l'utilisation du hamiltonien de Power-Zienau-Woolley sont décrites de façon détaillée dans la référence [Cardona, 2000].

Excitation magnétiques

Pour décrire les excitations magnétiques, et en particulier les excitations antiferromagnétiques⁹, il est nécessaire d'ajouter le hamiltonien suivant à celui de l'équation (2.28) :

9. Les composés multiferroïques que j'ai étudiés durant ma thèse présentant tous des ordres antiferromagnétiques, c'est un hamiltonien antiferromagnétique que j'ai choisi de montrer ici mais un traitement similaire peut être fait pour d'autres types d'ordres magnétiques.

$$H_{AFM} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - g\beta B_A \left[\sum_i \hat{S}_i^z - \sum_j \hat{S}_j^z \right] - g\beta B_0 \left[\sum_i \hat{S}_i^z + \sum_j \hat{S}_j^z \right] \quad (2.44)$$

Le premier terme de ce hamiltonien correspond à l'interaction d'échange entre spins premiers voisins (indexés par i et j) et son signe impose que les spins du matériau s'orientent selon deux sous-réseaux opposés : le sous-réseau i est orienté parallèlement à l'axe z ¹⁰ tandis que le sous-réseau indexé par j s'oriente anti-parallèlement à z . Le second terme représente l'effet du champ cristallin et des interactions dipolaires magnétiques générées par un champ magnétique d'anisotropie B_A qui agit sur les deux sous-réseaux de manière opposée. Notons que cette forme n'est valable que pour des températures inférieures à la température de Néel associée à l'ordre antiferromagnétique. Le dernier terme, enfin, correspond à l'énergie des spins du système dans un champ magnétique B_0 appliqué le long de l'axe z .

Ce hamiltonien peut se réécrire en seconde quantification en effectuant une transformation décrite en référence [Kittel, 1963] qui permet de passer d'une représentation en terme de spins à une représentation en terme de magnons :

$$H_{AFM} = \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \hbar\omega_{\downarrow\mathbf{q}} \hat{b}_{\downarrow\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\downarrow\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\uparrow\mathbf{q}} \hat{b}_{\uparrow\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\uparrow\mathbf{q}} \right\} \quad (2.45)$$

où les opérateurs $\hat{b}_{\downarrow\mathbf{q}}^\dagger$, $\hat{b}_{\downarrow\mathbf{q}}$ correspondent respectivement aux opérateurs fermioniques de création et d'annihilation d'un magnon de vecteur d'onde \mathbf{q} et d'énergie $\hbar\omega_{\downarrow\mathbf{q}}$ du sous-réseau orienté anti-parallèlement à l'axe z . De même, l'index \uparrow se réfère au sous-réseau de spin orienté parallèlement à z et les opérateurs $\hat{b}_{\uparrow\mathbf{q}}^\dagger$ et $\hat{b}_{\uparrow\mathbf{q}}$ correspondent respectivement à la destruction et à la création un magnon de vecteur d'onde \mathbf{q} et d'énergie $\hbar\omega_{\uparrow\mathbf{q}}$ dans ce sous-réseau.

Les relations de dispersion des magnons des deux sous-réseaux sont données par :

$$\omega_{\downarrow\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}} + \frac{g\beta}{\hbar} B_0 \quad (2.46)$$

$$\omega_{\uparrow\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}} - \frac{g\beta}{\hbar} B_0 \quad (2.47)$$

où

$$\omega_{\mathbf{q}} = \frac{g\beta}{\hbar} \left(\left(\frac{2J_z S}{g\beta} + B_A \right)^2 - \left(\frac{2J_z S}{g\beta} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{q}\delta} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.48)$$

Notons que le mécanisme nous permettant d'avoir accès en Raman aux excitations magnétiques repose sur le couplage spin-orbite et que dans des matériaux multiferroïques présentant un couplage magnéto-électrique, c'est l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya qui permet de

10. L'axe choisi pour l'orientation des spins dans cette description est l'axe z , il est entendu que c'est un axe choisi arbitrairement pour simplifier les calculs et qu'il ne correspond pas nécessairement à l'axe z cristallographique du matériau.

mixer les états de spins entre lesquels la transition est initialement interdite en centre de zone.

2.3.2 Probabilité de transition, densité électronique effective et vertex Raman

Reprenons, l'équation 2.24 en y injectant le hamiltonien total décrivant le système que l'on souhaite étudier : d'après la règle d'or de Fermi, le taux de diffusion Raman s'écrit :

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | H_{Tot} | \psi_i \rangle \delta(E_i - E_f) \quad (2.49)$$

où $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ correspondent respectivement à l'état initial d'énergie E_i et à l'état final, d'énergie E_f du système. En fonction du système que l'on considère et du type d'excitations que l'on souhaite décrire, le hamiltonien H_{Tot} pourra correspondre au hamiltonien d'interaction lumière-matière de l'équation (2.28) et les hamiltoniens H_A et H_{AA} des équations (2.38) et (2.39) (dans le cas où l'on souhaite décrire la création ou destruction d'excitations électroniques de type exciton), au hamiltonien H_{ED} de l'équation (2.43) (dans le cas d'excitations de champ cristallin) ou au hamiltonien donné en (2.45) (dans le cas d'un système antiferromagnétique et de la description de magnons). Les états accessibles au système et en particulier les états $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$, seront également dépendants du système étudié et du type d'excitations que l'on considère. Ces états, exprimés dans le formalisme de la seconde quantification font apparaître le nombre d'électrons dans les différents niveaux d'énergie, le nombre de photons ainsi qu'éventuellement les quasi-particules créées ou détruites. Différents états intermédiaires (comme ceux décrits brièvement en Figure 2.2) interviennent au cours du processus.

Le développement de l'expression du taux de diffusion Raman P_{if} en seconde quantification fait apparaître l'opérateur densité électronique effective, $\hat{\rho}_{\mathbf{q}}$, qui correspond à la densité électronique pondérée par un terme $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)$, appelé vertex Raman, qui dépend des polarisations lumineuses de la lumière incidente et diffusée, \mathbf{e}_i et \mathbf{e}_s :

$$\hat{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s) \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \quad (2.50)$$

où \hat{c}^\dagger et \hat{c} sont les opérateurs fermioniques de création et d'annihilation du type d'excitation considéré.

Par exemple, dans le cas d'un processus de diffusion Raman électronique, ces opérateurs \hat{c}^\dagger et \hat{c} sont ceux donnés dans l'expression des hamiltoniens d'interaction électron-photon, H_A et H_{AA} donnés en équations (2.38) et (2.39). Dans ce cas, $\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger$ correspond à la création d'un électron de vecteur d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, tandis que $\hat{c}_{\mathbf{k}}$ correspond à la destruction d'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} . Par conséquent, $\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}}$ est l'opérateur qui fait passer le système d'un état avec un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} à un état avec un électron excité de vecteur d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ et un trou de vecteur d'onde \mathbf{k} .

Le vertex Raman, $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)$, joue un rôle de filtre dans l'expression de la densité électronique effective et donc dans celle du taux de diffusion Raman. Expérimentalement, l'orientation de l'échantillon et le choix des polarisations de la lumière incidente et diffusée (\mathbf{e}_i et \mathbf{e}_s) déterminent les symétries des excitations sondées.

2.3.3 Section efficace, susceptibilité Raman et intensité Raman

Expérimentalement, nous avons accès à la section efficace différentielle $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$ qui représente physiquement la probabilité qu'un photon d'énergie initiale $\hbar\omega_i$ soit diffusé inélastiquement dans un angle solide $\delta\Omega$ avec une énergie comprise entre $\hbar\omega_d$ et $\hbar\omega_d + \hbar d\omega$. La section efficace différentielle s'obtient en sommant le taux de diffusion P_{if} sur tous les états finaux [Devereaux, 2007]. Dans le cas de la diffusion Raman électronique, elle s'écrit à l'aide de la densité de charge effective¹¹ :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{r_0^2 \omega_s}{2\pi \omega_i} \int dt e^{i\omega t} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.51)$$

où $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne temporelle sur un cycle et r_0 correspond au rayon classique de l'électron, aussi appelé rayon de Thomson :

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$$

On peut également introduire le facteur de structure dynamique :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.52)$$

qui permet de réécrire la section efficace différentielle de la façon suivante :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = r_0^2 \frac{\omega_s}{\omega_i} S(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.53)$$

On peut donc voir que la section efficace différentielle ainsi obtenue est directement proportionnelle à la fonction de corrélation "densité-densité" $\langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle$. Ce qui correspond au fait que la diffusion Raman électronique sonde les fluctuations de la densité de charge effective.

On peut également définir la susceptibilité Raman $\chi''(\mathbf{q}, \omega_s)$ qui s'exprime :

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega_s) = \frac{\pi}{\hbar} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_s}{k_B T}} \right) S(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.54)$$

et qui correspond à l'intensité Raman mesurée expérimentalement corrigée du facteur de Bose.

11. se reporter aux thèses [Gallais, 2003, Le Tacon, 2006, Buhot, 2015b] pour le développement complet.

2.4 Tenseur Raman et règles de sélections

La polarisation de la lumière incidente et diffusée permet, lors d'une expérience de spectroscopie Raman, de réduire le vertex Raman et de sélectionner le signal Raman dans différentes symétries.

De manière générale, l'intensité Raman est proportionnelle au module carré du vertex Raman $|\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)|^2$. Or, le vertex Raman peut se contracter avec les vecteurs directeurs de polarisation incidente, \mathbf{e}_i , et diffusée, \mathbf{e}_s de telle sorte que :

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s) = \mathbf{e}_s^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e}_i \quad (2.55)$$

où $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}$ correspond au tenseur Raman.

L'intensité Raman dépend donc du module carré du tenseur Raman contracté par les vecteurs de polarisation de la lumière incidente et diffusée :

$$I(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s) \propto |\mathbf{e}_s^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e}_i|^2 \quad (2.56)$$

Dans le cadre de la théorie des groupes, le tenseur Raman $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}$ peut-être décomposé sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal lorsqu'on s'intéresse aux règles de sélection d'excitations collectives (phonons, excitations électron-trou,...) ou du groupe ponctuel d'une famille d'atomes lorsqu'on s'intéresse aux règles de sélections d'excitations localisées (excitations de champ cristallin,...) [Hayes, 2004]. Afin d'illustrer ce propos, un exemple de calcul de règles de sélection Raman dans le cas des phonons dans le composé BiFeO_3 est donné ci-après. Le calcul des règles de sélection des phonons dans le composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ est également développé dans ce manuscrit et donné en chapitre 6.

Exemple de calcul de règles de sélection Raman pour les phonons dans BiFeO_3

A température et pression ambiantes, le composé BiFeO_3 cristallise dans le groupe d'espace R_{3c} , ce qui correspond au groupe ponctuel $D_{3d}(-3m)$. Dans ce groupe ponctuel, le vertex Raman peut se décomposer en trois représentations irréductibles [Bilbao-CS, 2015b] :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} \oplus \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} \oplus \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(2)} \quad (2.57)$$

avec

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(2)} = \begin{pmatrix} 0 & -c & d \\ -c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Pour connaître, les règles de sélection de chacun de ces symétries, il suffit de calculer l'intensité Raman d'après (2.56) pour différentes configurations de polarisation, dans une orientation d'échantillon donnée. Pour plus de commodité, nous utiliserons la notation de Porto : $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$ [Porto, 1966].

Ainsi, par exemple, intéressons nous aux règles de sélections pour la symétrie $E_g^{(1)}$. Pour les configurations de polarisation parallèles, les calculs d'intensité Raman sont les suivants :

$$I_{XX}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = |c|^2$$

$$I_{YY}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ -c \\ d \end{bmatrix} \right|^2 = |c|^2$$

$$I_{ZZ}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ d \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = 0$$

Pour les configurations de polarisations croisées, on a :

$$I_{XY}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ -c \\ d \end{bmatrix} \right|^2 = 0 \quad I_{YX}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = 0$$

$$I_{YZ}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ d \\ d \end{bmatrix} \right|^2 = |d|^2 \quad I_{ZY}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ -c \\ d \end{bmatrix} \right|^2 = |d|^2$$

$$I_{XZ}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ d \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = 0 \quad I_{ZX}(E_g^{(1)}) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = 0$$

On voit ainsi que les modes de phonons de BiFeO_3 symétrie $E_g^{(1)}$ ne seront visibles qu'en configurations de polarisation parallèles selon l'axe a (XX) ou l'axe b (YY) du cristal, ou en configurations croisées parallèles aux axes b et c (YZ et ZY).

Pour la symétrie $E_g^{(2)}$, les termes diagonaux du tenseur Raman associé étant nuls, on aura $I_{XX}(E_g^{(2)}) = I_{YY}(E_g^{(2)}) = I_{ZZ}(E_g^{(2)}) = 0$. Les termes croisés XY (et YX ¹²) et XZ (et ZX) seront en revanche non nuls et proportionnels respectivement à $|c|^2$ et $|d|^2$. On voit donc que pour activer et mesurer des phonons de symétrie $E_g^{(2)}$, il est nécessaire de mesurer dans ces configurations croisées.

12. Le tenseur Raman étant symétrique, les configurations croisées ij et ji (avec $i \neq j$) sont équivalentes théoriquement.

Pour la symétrie A_1 , on voit tout de suite que, comme le tenseur $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_1g}$ est une matrice diagonale, tous les termes en configuration de polarisations croisées vont être nuls et les contribution de symétrie A_1 de l'intensité Raman dans les configurations $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)$ où \mathbf{e}_i et \mathbf{e}_s ne sont pas colinéaires vont être nulles : $\forall i \neq j \ I_{ij}(A_1) = 0$. De même, on aura : $I_{XX}(A_1) = I_{YY}(A_1) = |a|^2$ et $I_{ZZ}(A_1) = |b|^2$.

2.5 Spectroscopie Raman

En analysant le contenu spectral de la lumière diffusée à l'aide d'un spectromètre, nous pouvons avoir accès au spectre Raman, intégré temporellement sur une durée d'acquisition déterminée. Ce spectre correspond à l'intensité Raman reçue par le détecteur en fonction du déplacement Raman qui correspond à la différence en énergie entre la lumière incidente ($\hbar\omega_i$) et diffusée ($\hbar\omega_s$).

Une représentation schématique d'un spectre Raman typique est donnée en Figure 2.3 : pour un déplacement Raman nul ($\omega_i = \omega_s$) on retrouve la raie élastique du laser (diffusion Rayleigh) qui est de 10^6 à 10^9 fois plus intense que le signal Raman détectable de part et d'autre d'où nécessité d'un dispositif expérimental efficace pour éliminer cette raie. Les spectres peuvent présenter des pics, qui correspondent à des excitations (phonons, magnons, excitations de champ cristallin...). Le continuum électronique, observable à travers le fond des spectres, peut également être sondé.

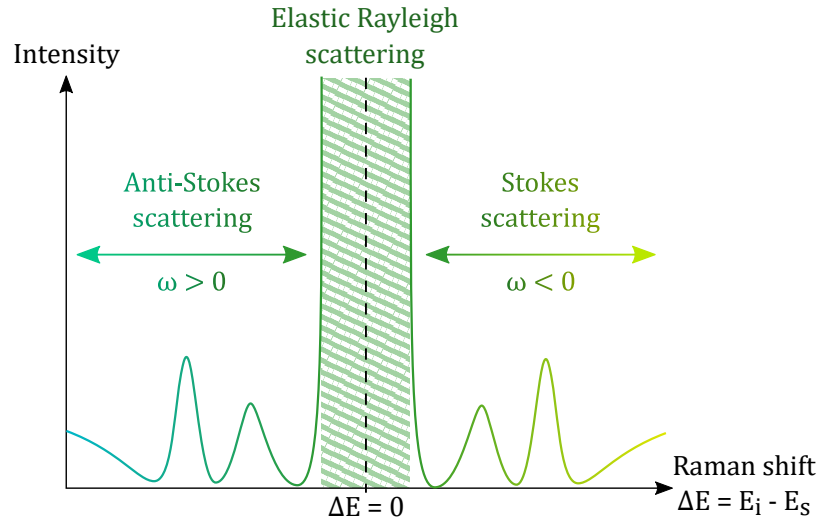


FIGURE 2.3 – Représentation schématique d'un spectre Raman typique. Au centre, pour un déplacement Raman nul, on retrouve la raie élastique du laser. Les excitations Raman sont visibles sous forme de pics de part et d'autre de cette raie.

Une sonde à $q \simeq 0$

En raison du faible vecteur d'onde transféré lors du processus de diffusion¹³, la diffusion Raman sonde des processus à $q \simeq 0$. Dans le cas d'un processus simple, c'est à dire d'un processus à deux photons et une excitation comme décrit précédemment, la diffusion Raman ne permettra donc pas de sonder tout l'espace réciproque, comme cela peut être le cas pour d'autres techniques comme la diffusion de neutrons, mais uniquement le centre de la zone de Brillouin.

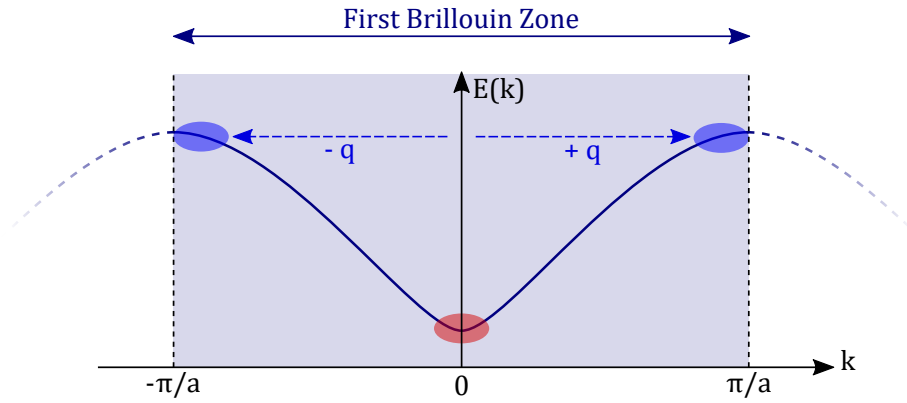


FIGURE 2.4 – Relation de dispersion d'une excitation dans la première zone de Brillouin et portions de l'espace réciproque sondées par spectroscopie Raman pour des processus simples à une excitation (en rouge) et pour des processus doubles (en bleu).

Il est cependant possible de sonder toute la zone de Brillouin dans le cas de processus Raman doubles¹⁴ où deux excitations de vecteurs d'ondes opposés sont créées simultanément (voir Figure 2.4) auquel cas le vecteur d'onde total transféré satisfait toujours la condition $q_{total} \simeq 0$. Notons néanmoins que ces processus sont beaucoup moins probables et donc a priori moins intenses que les processus simples et qu'ils doivent, de plus, avoir lieu dans les zones de l'espace réciproque où la densité d'état est importante (et donc les zones où la courbe de dispersion des excitations en question est assez plate) afin de donner un signal Raman d'intensité détectable.

13. En rétrodiffusion, le vecteur d'onde maximal transféré q est de deux fois l'amplitude du vecteur d'onde des photons k , soit $q \sim 2 \times \frac{2\pi}{\lambda}$. Pour un laser émettant à 532 nm on obtient un vecteur d'onde maximal transféré de $q \simeq 2.36 \cdot 10^{-7}$ ce qui est négligeable devant l'extension typique de la zone de Brillouin dans un cristal $\Delta(k)_{FBZ} = \frac{2\pi}{a} \sim 10^{-10}$.

14. Ou même triples, ou quadruples, mais ces processus sont extrêmement peu probables et l'intensité Raman qui en découle est en pratique non détectable.

Unités spectroscopiques

Les différentes techniques de spectroscopie ou de diffusion utilisent généralement des unités qui leur sont propres et il n'existe pas de standard commun à toutes les techniques. Les Ramanistes ont pour habitude d'exprimer le déplacement Raman en cm^{-1} , ce qui correspond au nombre d'onde. Cette unité correspond à l'inverse de la longueur d'onde, soit à l'énergie normalisée par hc ¹⁵ :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc} \quad (2.58)$$

Afin de faciliter la comparaison des différentes échelles d'énergies au lecteur non Ramaniste, un tableau comparatif des différentes unités spectroscopiques est donné en Table 2.1.

TABLE 2.1 – Table de conversion entre les différentes unités spectroscopiques utilisées.

Nombre d'onde	Fréquence	Energie	Température
1 cm^{-1}	29,98 GHz	0,124 meV	1,44 K
33,4 cm^{-1}	1 THz	4,14 meV	47,98 K
8,06 cm^{-1}	241,8 GHz	1 meV	11,6 K
0,695 cm^{-1}	20,84 GHz	0,086 meV	1 K

15. Avec $h = 6.62606957 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ et $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m}.\text{s}^{-1}$ correspondant respectivement à la constante de Planck et à la vitesse de la lumière dans le vide.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux

Durant cette thèse j'ai été amenée à utiliser différents dispositifs expérimentaux que je détaille dans ce chapitre. J'y présente d'abord le chemin optique de notre montage de spectroscopie Raman, les différentes sources lumineuses utilisées, ainsi que le fonctionnement et la résolution de notre spectromètre. J'expose, ensuite, le fonctionnement de notre cellule de pression ainsi que le montage optique spécifique qui y est associé. Enfin, je présente nos différents systèmes de cryogénie et le dispositif pour l'application de champs magnétiques.

Les différents échantillons étudiés, leur préparation ainsi que les caractérisations sont, en revanche, présentés séparément dans chacun des chapitres concernés et le montage spécifique à l'application d'un champ électrique perpendiculairement à la surface des échantillons est présenté en Chapitre 7 dans la section qui traite des mesures de TbMnO_3 sous champ électrique.

3.1 Montage optique

3.1.1 Chemin optique de la lumière incidente et diffusée

Nos expériences de spectroscopie Raman reposent sur un chemin optique de principe, montré en Figure 3.1 : un faisceau laser est focalisé sur nos échantillons, contenus dans une enceinte¹ en sortie de laquelle la lumière diffusée est collectée puis envoyée vers un spectromètre pour l'analyser. Avant d'être focalisée sur l'échantillon, à l'aide de la lentille L_2 , la lumière incidente passe à travers un élargisseur de faisceau (L_0, L_1). Cette étape est indispensable pour obtenir un spot laser de faible diamètre, ce qui est nécessaire pour sonder nos échantillons en général de petite taille. En effet, la valeur théorique du diamètre du spot laser est donnée par :

$$\varnothing_{spot} = \frac{4}{\pi} \times \frac{\lambda F}{d} \quad (3.1)$$

où λ correspond à la longueur d'onde du laser, F à la focale de la lentille L_2 de focalisation et d au diamètre du faisceau laser parallèle avant la lentille L_2 (et donc après l'élargisseur de

1. Cryostat, cellule de pression, bobine supraconductrice...

faisceau). Nous voyons donc que, théoriquement, plus le faisceau est large plus le spot laser obtenu sur l'échantillon est de taille réduite.

Néanmoins, dans les faits, en raison des aberrations des optiques que nous utilisons, il existe un élargissement critique (environ 1.7 cm de diamètre de faisceau²) au delà duquel le diamètre du spot laser sur l'échantillon ré-augmente.

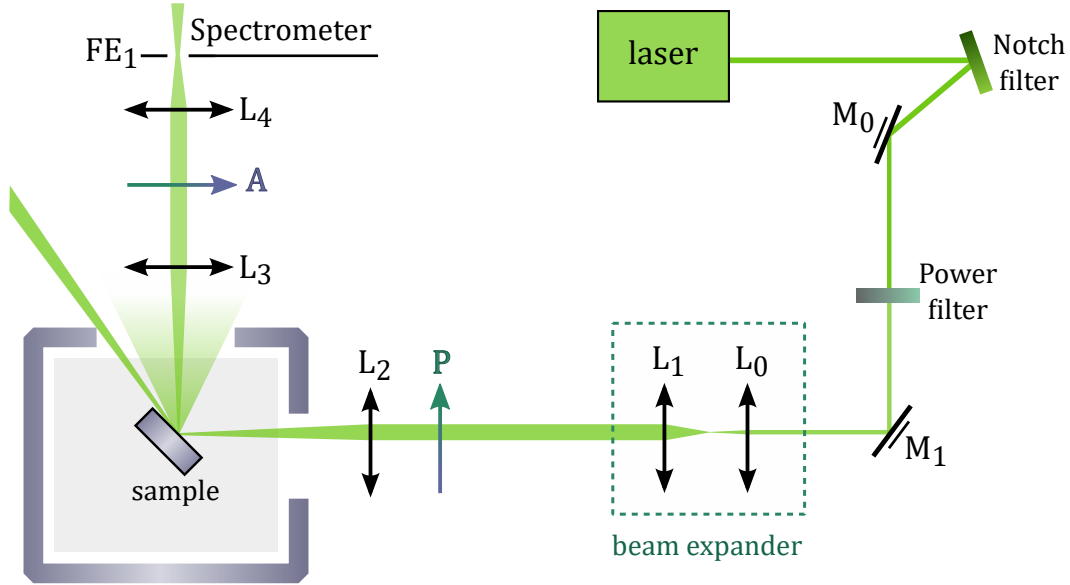


FIGURE 3.1 – Schéma de principe de notre montage optique principal de spectroscopie Raman (vue de dessus).

Le faisceau laser ainsi élargi est focalisé sur l'échantillon par la lentille L₂ (achromatique, de focale $f'_2 = 100$ mm).

Il est important de noter que nous nous plaçons en configuration de quasi-rétrodiffusion, c'est à dire que les bras optiques de focalisation et de collection forment un angle de 90°. Cette spécificité de notre montage optique est cruciale pour l'observation des basses énergies. En effet, dans une configuration en rétrodiffusion stricte, c'est à dire dans laquelle la lumière incidente et diffusée passent par la même optique (k_i/k_s), la réflexion spéculaire est également collectée et la contribution spectrale à énergie nulle est alors extrêmement intense : le pied du pic de la raie laser occulte alors les basses énergies, jusqu'à environ 300 cm⁻¹. Dans ce cas de rétrodiffusion stricte, l'utilisation d'un filtre Edge (ou Notch) en transmission, est indispensable pour filtrer la lumière du laser en collection et de couper au mieux aux alentours de 50 cm⁻¹ mais pas en dessous [Goncharov, 2003, Goncharov, 2012]. En quasi-rétrodiffusion, la réflexion spéculaire peut être rejetée en dehors du spectromètre en jouant sur l'angle entre l'échantillon et le chemin optique, ce qui permet de s'affranchir d'une partie de la lumière en $E_i - E_s = 0$: la diffusion Rayleigh est toujours collectée mais

2. Se reporter à la thèse de J. Buhot pour les courbes de caractérisation [Buhot, 2015b].

le pic en $E_i - E_s = 0$ est nettement moins intense, ce qui permet de couper en dessous de $8\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ sans difficulté.

Cette configuration est appelée quasi-rétrodiffusion en raison du très fort indice de réfraction des échantillons que nous mesurons qui a pour conséquence de rabattre les vecteurs d'ondes de la lumière incidente et diffusée quasiment le long de la normale à la surface de l'échantillon et de laisser par conséquent les règles de sélection Raman inchangées par rapport à une configuration usuelle de rétrodiffusion.

La lumière diffusée est ensuite collectée et focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre par deux lentilles, L_3 et L_4 (achromatiques, de focales $f'_3 = 60\text{ mm}$ et $f'_4 = 260\text{ mm}$). Un polariseur et un analyseur peuvent être placés respectivement en amont de la lentille L_2 et de l'entrée du spectromètre afin de sélectionner les symétries de notre signal Raman (à l'aide des règles de sélection détaillées en section 1.4 du chapitre 2).

3.1.2 Sources laser

La longueur d'onde de la lumière incidente est un paramètre à prendre en compte pour l'optimisation de la réponse Raman des matériaux étudiés. J'ai ainsi travaillé avec plusieurs sources laser : un laser gaz Krypton-Argon (Spectra Physics) ajustable en longueur d'onde, émettant des raies discrètes du bleu ($\lambda = 452\text{ nm}$) au rouge ($\lambda = 647.1\text{ nm}$) ainsi que trois lasers solides émettant dans le rouge (laser Cobolt Flamenco, $\lambda = 660\text{ nm}$), le jaune (laser Oxixus Slim, $\lambda = 561.3\text{ nm}$) et le vert (laser Quantum Torus, $\lambda = 532\text{ nm}$).

Les raies parasites du laser gaz Ar-Kr, qui ont été caractérisées précisément [Weber, 1998], sont rejetées à l'aide d'un filtre monochromateur à prisme (Spectrolab) et de filtres interférentiels. Cependant, certaines raies plasma peuvent subsister, en particulier à 26 , 268 et 331 cm^{-1} dans le jaune et à 96 cm^{-1} dans le rouge, domaines de longueurs d'ondes pour lesquelles nous utilisons donc de préférence les lasers solides.

Les lasers solides présentent l'avantage, par rapport au laser Argon-Krypton, d'avoir une puissance d'émission élevée (quelques centaines de milliwatts) et d'être très stables au cours du temps (leurs fluctuations d'intensité sont inférieures à 1% sur 8 heures de fonctionnement à $\pm 3^\circ\text{C}$). Ces lasers, dont le milieu amplificateur est un cristal, peuvent également présenter des raies parasites autour de la longueur d'onde du laser, c'est pourquoi nous les filtrons à l'aide de filtres Notch (Optigrate) utilisés en réflexion (cf Fig. 3.1). En raison de la fragilité de certains échantillons, sensibles à une puissance laser trop importante et pour éviter des échauffements trop importants, ces lasers sont également filtrés en puissance à l'aide de filtres de densité neutres (Absorptive Neutral Density Filters Thorlabs) entre 0.1 et 6.0.

En pratique, j'ai utilisé le laser solide à 561.3 nm (jaune) pour les mesures sous pression hydrostatique sur BiFeO_3 (chapitre 4) et TbMnO_3 (chapitre 7), ainsi que pour l'étude des échantillons de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (chapitre 7). J'ai utilisé le laser solide à 532 nm (vert) pour les mesures sur le langasite de Fer au Niobium (chapitre 6) ainsi que les mesures de TbMnO_3 sous champ électrique (chapitre 7). Le laser gaz Ar-Kr m'a servi lors des mesures sur les films minces de BiFeO_3 (chapitre 4) où j'ai utilisé la raie rouge à 647.1 nm et lors des mesures sur les manganites de terre-rare hexagonales (chapitre 5) où j'ai utilisé la raie verte à 514 nm .

pour les mesures sur h-YMnO₃ et h-YbMnO₃ ainsi que la raie rouge à 647.1 nm pour certains spectres sur h-YbMnO₃.

3.1.3 Analyse spectrale de la lumière diffusée

Une fois collectée, la lumière diffusée est analysée par un spectromètre triple monochromateur Jobin-Yvon T64000 puis détectée par une caméra CCD multi-canaux refroidie à l'azote liquide. Nous possédons deux spectromètres Jobin-Yvon T64000, l'un équipé d'une CCD possédant des pixels de 13 μm et un rendement quantique moyen de 90% dans la plage spectrale [480 nm, 700 nm], le second est équipé d'une CCD possédant des pixels de 26 μm et un rendement quantique moyen de 40% dans la plage spectrale [200 nm, 900 nm].

Le spectromètre a pour rôle de séparer spatialement, grâce à des réseaux holographiques successifs (R_1 , R_2 et R_3), les différentes composantes spectrales de la lumière diffusée. Lors de ma thèse, j'ai utilisé ce spectromètre en configuration triple soustractive, comme schématisé en Figure 3.2, ce qui permet de rejeter efficacement la diffusion élastique de la raie laser (diffusion Rayleigh) qui est naturellement 10^6 à 10^9 fois plus intense que le signal Raman. Cette configuration nous permet ainsi de détecter des excitations de très basses énergie, jusqu'en dessous de 3 cm^{-1} , soit 0.4 meV.

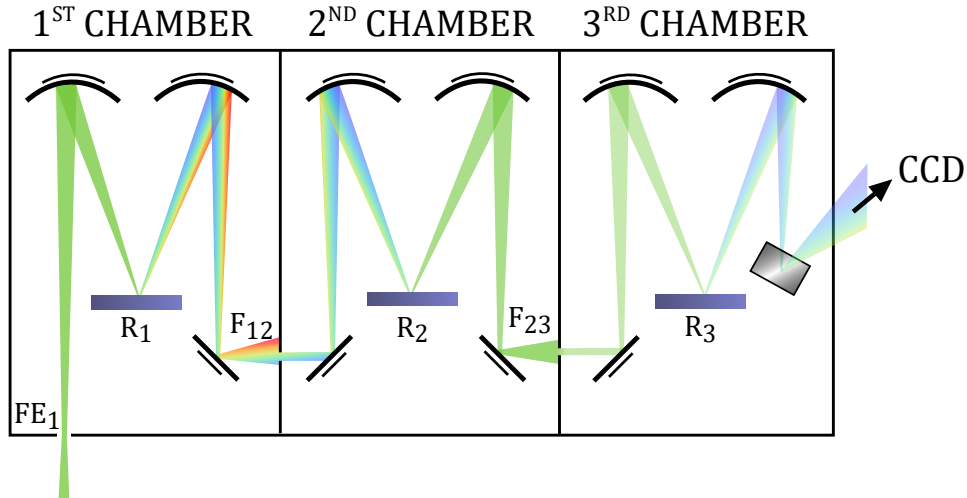


FIGURE 3.2 – Représentation schématique du spectromètre en mode triple soustractif. La lumière diffusée est récoltée en fente d'entrée FE₁ et est diffractée par trois réseaux holographiques successifs.

Le spectromètre T6400 est composé de deux étages : le prémonochromateur, qui correspond aux deux premières chambres entre les fentes FE₁ et F₂₃, et le second étage, le spectromètre à proprement parler, qui correspond à la dernière chambre (cf Fig. 3.2).

Le rôle du monochromateur est primordial pour la détection des basses énergies car il permet d'éliminer la diffusion élastique et de définir la largeur de la plage spectrale de travail. Le premier réseau holographique R₁ sépare spatialement les différentes composantes

spectrales de la lumière diffusée (selon la loi $\sin\theta_r = \sin\theta_i + n\lambda$ où θ_r et θ_i correspondent respectivement à l'angle d'incidence et de réfraction par rapport à la normale du réseau). Notons que plus la longueur d'onde du laser est grande plus le pouvoir dispersif du réseau sera également important. Après le réseau R_1 , le faisceau passe à travers une fente F_{12} , de largeur réglable, qui permet de rejeter la raie élastique du laser en sélectionnant la plage spectrale de travail. La plage spectrale ainsi sélectionnée sera d'autant plus petite que le pouvoir de dispersion du réseau est important : dans le rouge, la plage spectrale maximale accessible est de l'ordre de 600 cm^{-1} contre 1200 cm^{-1} dans le bleu. Le second réseau R_2 recompose ensuite le faisceau qui traverse la fente F_{23} qui permet de rejeter encore un peu mieux la diffusion Rayleigh en filtrant en intensité.

Le second étage, après la fente F_{12} , (cf Fig. 3.2) correspond au spectromètre à proprement parler. Il analyse spectralement la lumière, préalablement filtrée par le prémonochromateur, à l'aide du réseau holographique R_3 . La lumière est décomposée et ensuite envoyée en sortie du spectromètre sur la caméra CCD qui la détecte. Cette partie du spectromètre (la troisième chambre) est équipée de réseaux interchangeables de 600 traits/mm, 900 traits/mm et 1800 traits/mm respectivement. Le choix du réseau influe sur la résolution et l'intensité du signal reçu par la CCD : le réseau de 1800 traits/mm a un meilleur pouvoir dispersif donc une meilleure résolution en énergie mais le signal reçu par chaque pixel de la CCD est moindre que pour le réseau de 600 traits/mm et le rapport signal sur bruit est donc plus faible. Le réseau 1800 traits/mm est donc utilisé de préférence pour la détection de signaux étroits en énergie mais de forte intensité (comme les excitations d'ondes de spin de BiFeO_3 en chapitre 4) tandis que ceux de 600 traits/mm et 900 traits/mm sont plutôt utilisés dans le cas de signaux de plus grande largeur spectrale mais de faible intensité (comme ce sera le cas pour les excitations magnéto-électriques de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ et TbMnO_3 en chapitre 7). Dans le cas d'un signal Raman de vraiment faible intensité, il est de plus possible de moyenner l'intensité reçue par plusieurs pixels voisins du détecteur. On définit ainsi le facteur de "binning" correspondant au nombre de pixels voisins sur lesquels le signal détecté est moyenné. En pratique, j'ai travaillé avec des facteurs de binning de 1 ou de 2.

3.2 Résolution expérimentale et échauffement laser

3.2.1 Résolution du spectromètre

Lors de l'analyse d'une source lumineuse donnée, le spectre obtenu correspond à la convolution du spectre réel de la source par la réponse instrumentale du spectromètre. Dans le cas de notre spectromètre T64000, cette réponse instrumentale dépend de plusieurs paramètres : la taille des fentes FE_1 et F_{23} (dans le cas d'une utilisation en configuration triple soustractive), le pouvoir de dispersion des réseaux, la taille des pixels de la CCD, le profil de la raie laser, les phénomènes de diffraction, les aberrations et la qualité des composants du système ainsi que l'alignement optique.

La réponse instrumentale que l'on mesure est de forme Gaussienne et sa largeur à mi-hauteur (FWHM) nous renseigne sur la résolution de nos mesures pour des conditions expé-

rimementales données. Elle est donnée théoriquement par la relation :

$$FWHM = \sqrt{d\lambda_{limite}^2 + d\lambda_{fente}^2 + d\lambda_{laser}^2} \quad (3.2)$$

où $d\lambda_{limite}$ est la résolution limite du spectromètre gouvernée par les caractéristiques du réseau R_3 , les phénomènes de diffraction et les aberrations, $d\lambda_{fente}$ est la bande passante qui dépend des dimensions de la fente d'entrée du spectromètre³ et des pixels de la CCD et λ_{laser} correspond à la largeur naturelle de la raie laser utilisée.

En pratique, les phénomènes de diffraction et les aberrations des optiques utilisées sont négligeables devant les caractéristiques du réseau. Nous pouvons considérer que $d\lambda_{limite} = d\lambda_{réseau}$ où $d\lambda_{réseau}$ correspond à la résolution limite du réseau, c'est-à-dire au plus petit écart en longueur d'onde détectable dans les plan d'observation : $d\lambda_{réseau} = \frac{\lambda}{nN}$ où N est le nombre total de traits du réseau et n l'ordre de la figure de diffraction [Pérez, 1996].

De plus, pour les réseaux de 1800, 900 et 600 traits/nm que nous utilisons, $d\lambda_{réseau}$ est de l'ordre de 10^{-2} ce qui est négligeable devant la bande passante $d\lambda_{fente}$. En outre, nous pouvons également négliger le terme λ_{laser} car les lasers que nous utilisons possèdent une bande spectrale très fine, inférieure à 1 MHz ($\sim 1 \times 10^{-6}$ nm) pour les lasers solides et de l'ordre de 10 MHz pour les raies du laser gaz. La FWHM de la réponse instrumentale se résume alors à :

$$FWHM = d\lambda_{fente} \quad (3.3)$$

La résolution $d\lambda_{fente}$ du spectromètre T64000 équipé de la CCD possédant des pixels de 26 μm et du réseau 1800 traits/mm pour différentes tailles de fente d'entrée (ici $FE_1 = F_{23}$) a été déterminée expérimentalement dans la thèse de J. Buhot [Buhot, 2015b]. Afin de reproduire différentes conditions expérimentales, ce test a été fait pour deux longueurs d'ondes, 561 nm (dans le jaune) et 660 nm (dans le rouge), pour deux tailles de spot sur l'échantillon différentes, 20 μm et 50 μm , simulées grâce à des pinholes, et à différentes valeurs du facteur de "binning". Le grossissement du parcours de collection utilisé pour ce test étant d'environ 4, le spot focalisé dans la fente d'entrée, pour un spot laser sur l'échantillon de 50 μm , est de 200 μm environ. Les mesures sont reportées en Figure 3.3.

La connaissance de notre résolution expérimentale nous permet de déterminer la largeur intrinsèque des excitations mesurées. En ajustant les pics d'excitations de nos spectres par des fonctions Voigt, définies comme la convolution d'une Lorentzienne et une Gaussienne, en en fixant la largeur de la Gaussienne égale à la résolution expérimentale du spectromètre (déterminée en Figure 3.3), nous pouvons considérer la largeur de la Lorentzienne obtenue comme la largeur intrinsèque de notre excitation.

3.2.2 Estimation de l'échauffement laser

La focalisation d'un laser sur nos échantillons pour nos expériences de diffusion Raman induit un échauffement parfois délicat à estimer et qui peut être assez important (plusieurs

3. la fente F_{23} dans le cas d'une utilisation en mode triple soustractif.

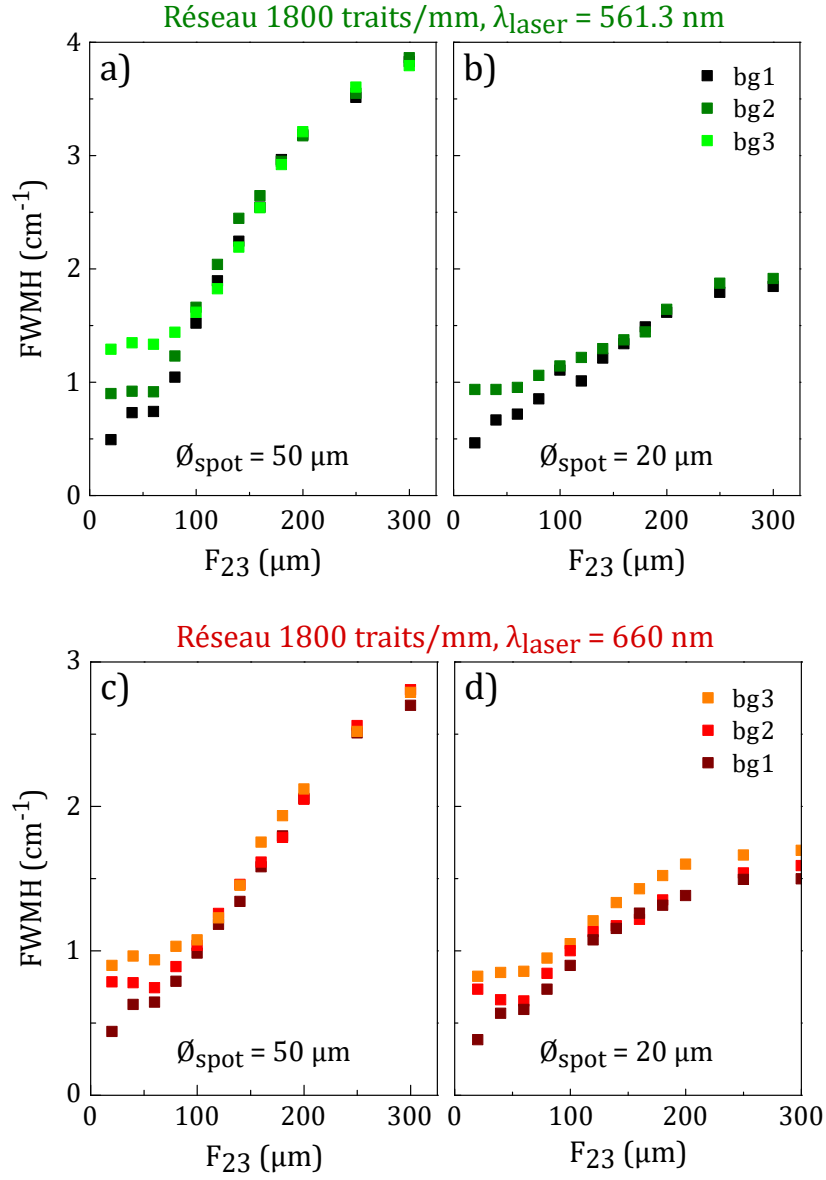


FIGURE 3.3 – FWHM de la réponse instrumentale en fonction de l'ouverture de la fente $\text{FE}_1 = \text{F}_{23}$, extraite de [Buhot, 2015b], pour le réseau 1800 traits/mm à 561.3 nm ((a) et (b)) et 660 nm ((c) et (d)), pour différentes tailles de spot et différents facteurs de binning (noté "bg"). Le grossissement du parcours de collection utilisé ici est de 4.

Kelvin par mW de puissance laser). Cet échauffement, local, dépend de plusieurs paramètres : il varie en fonction de la puissance du faisceau laser incident, de la longueur d'onde, de la taille de la surface illuminée et de la conductivité thermique du composé étudié qui dépend elle-même de la température. Afin d'estimer cet échauffement et ainsi d'avoir accès aux températures réelles de nos expériences, plusieurs méthodes sont possibles.

Rapport Stokes/anti-Stokes

Lors du processus de diffusion Raman, la probabilité de créer une excitation (processus Stokes) n'est pas équivalente à celle d'annihiler cette même excitation (processus anti-Stokes). En conséquence, les intensités Raman issues de ces deux processus sont asymétriques et le rapport d'intensité entre les spectres Raman issu des deux processus est donnée par :

$$I_{Stokes} = (n(\omega, T) + 1) I_{anti-Stokes} \quad (3.4)$$

où $n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$ est le facteur de Bose [Hayes, 2004].

Il est donc possible d'estimer la température réelle⁴ en mesurant les spectres Raman Stokes et anti-Stokes, de part et d'autre de la raie laser, et en comparant les intensités. Cette méthode d'estimation de l'échauffement, facile à mettre en œuvre, n'est cependant plus utilisable pour des températures inférieures à 100 K pour lesquelles l'intensité anti-Stokes devient trop faible.

Dépendance en puissance

Il est également possible d'estimer l'échauffement laser en comparant l'évolution en température de l'énergie d'une excitation donnée à son évolution en fonction de la puissance laser. En ajustant les échelles de température et de puissance pour que les énergies des deux dépendances se superposent et en considérant que les modifications en fonction de la puissance laser ne sont dues qu'à un échauffement local⁵ nous pouvons estimer un taux d'échauffement par mW.

Dans le cas de mesures à basses températures, nous utilisons la méthode décrite dans les références [Maksimov, 1992, Mialitsin, 2010] qui prend, de plus, en compte la conductivité thermique du composé.

3.3 Hautes Pression

Pour étudier la physique sous pression hydrostatique⁶ de nos composés par spectroscopie Raman, un montage expérimental spécifique, que je décris dans cette partie, a été développé au cours de ma thèse par J. Buhot et M-A. Méasson [Buhot, 2015b].

4. C'est à dire la température du bain plus l'échauffement laser.

5. Ce qui est le cas pour nos puissances de travail qui sont en général relativement faibles (<20 mW).

6. C'est à dire uniforme dans toutes les directions de l'espace.

3.3.1 Cellule de pression

Caractéristiques techniques

Pour l'application de la pression, nous utilisons une cellule de pression à enclumes de diamants équipée d'une membrane permettant de faire varier la pression *in-situ*. Cette cellule, représentée en Figure 3.4, a été conçue à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) de l'Université Paris 6 en collaboration avec Pascal Munsch et Gilles Le Marchand.

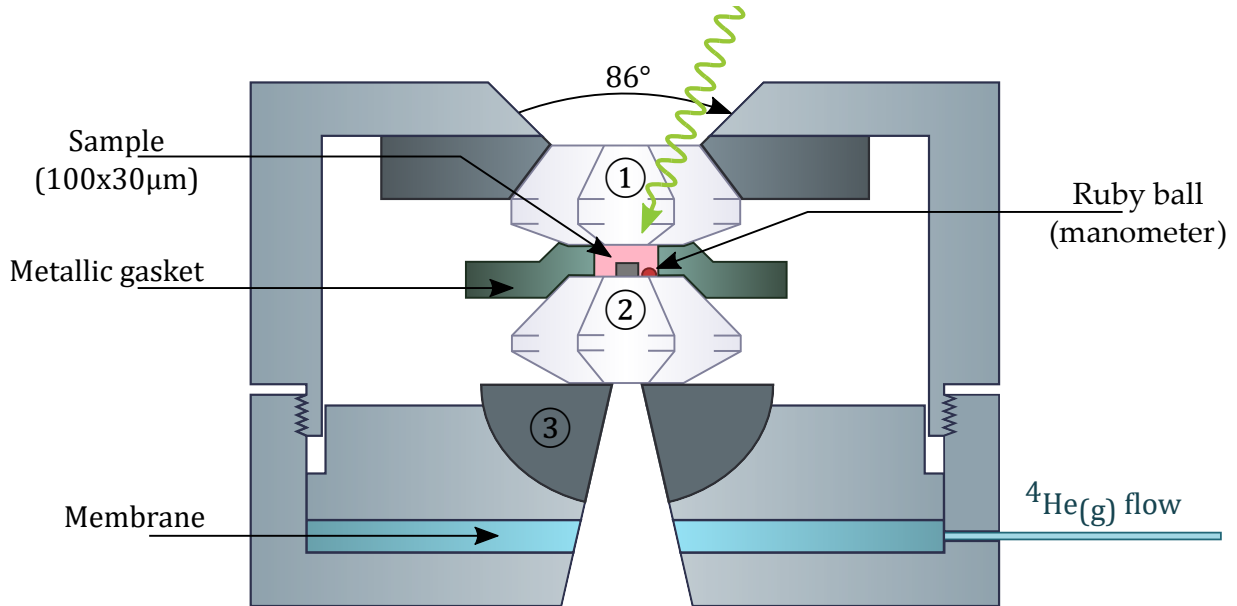


FIGURE 3.4 – Représentation schématique de la cellule de pression. La chambre de pression (en rouge) est délimitée par les deux enclumes de diamant et le joint métallique.

Le corps de la cellule est une pièce cylindrique de 5 cm de diamètre en Marval 18, un alliage composé de nickel (57.1%), de cobalt (25.4%), de molybdène (15.4%), de titane (1.5%) et de carbone (0.9%). Les deux enclumes de diamant sont collées sur des sièges en carbure de tungstène et le diamant supérieur (① Figure 3.4) sert de fenêtre optique pour la lumière incidente et diffusée. Un joint métallique en acier, percé en son centre et placé entre les deux enclumes de diamant, délimite la chambre de pression dans laquelle est inséré l'échantillon.

Le siège du diamant inférieur (③ Figure 3.4) est une demi-sphère et forme une liaison de type rotule avec le corps de la cellule, ce qui permet de régler le parallélisme des deux enclumes pour une meilleure hydrostaticité. Les deux diamants doivent être parfaitement alignés pour pouvoir atteindre des hautes pressions sans risquer de casser et ce réglage est donc critique.

Une des particularités de notre cellule est la forme Boehler du diamant supérieur (④) dont la base est taillée de façon conique afin qu'il soit encastré dans le siège, ce qui permet d'obtenir une grande ouverture numérique de 86° ainsi qu'une meilleure stabilité [Boehler,

2004]. Ce diamant supérieur servant de fenêtre optique, il a été choisi avec un très faible taux d'impuretés afin de minimiser le signal Raman dû aux modes de phonons du diamant.

La taille des diamants doit être d'autant plus petite que la pression que l'on souhaite appliquer est élevée⁷. Les culasses des diamants de notre cellule ont un diamètre de 800 μm , ce qui nous permet de monter en pression jusqu'à 17 GPa.

Fonctionnement de la cellule

Notre cellule est équipée d'une membrane métallique que l'on peut gonfler par injection d'Hélium gazeux via un capillaire (en bleu Figure 3.4). La membrane ainsi gonflée, s'élargit et vient "pousser" le diamant inférieur (②) contre l'autre enclume et diminuer ainsi le volume de la chambre de pression préalablement chargée avec un milieu transmetteur. Ce milieu transmet la pression (gagnée par diminution du volume) à l'échantillon de façon hydrostatique, c'est à dire de façon homogène en minimisant le gradient de pression à travers la chambre.

Le choix du milieu transmetteur dépend de la pression maximale que l'on souhaite appliquer. Ainsi, l'Argon permet d'obtenir une bonne hydrostaticité jusqu'à environ 10 GPa. Au delà il est préférable d'utiliser de l'Hélium [Klotz, 2009]. Lors des mesures sous pression effectuée durant ma thèse, la cellule a été chargée avec de l'Argon gazeux⁸.

Montage et préparation

Le montage de la cellule de pression et l'insertion d'un échantillon dans la chambre de pression est une étape très délicate qui nécessite patience et minutie en raison des petites dimensions des échantillons et de l'aspect critique des étapes de montage pour la réussite de la mise sous pression.

La première étape de montage consiste à préparer le joint métallique qui vient former la limite latérale de la chambre de pression. Le joint, en acier et de 500 μm d'épaisseur environ, est d'abord indenté dans la cellule en appliquant une pression dans la membrane de 120 bar environ. Cette étape a pour effet d'affiner le joint en son centre (l'épaisseur après indentation est d'environ 80 μm) et de lui faire épouser parfaitement la forme des diamants. Le joint est ensuite percé manuellement en son centre à l'aide de micro-forets pour obtenir un trou de 350 μm de diamètre qui formera la chambre de pression. Le bon centrage du trou, et donc de la chambre de pression, est extrêmement important pour assurer la bonne tenue mécanique du joint lors de la mise sous pression.

Le joint ainsi indenté et percé est alors placé sur le diamant Boehler (①) en respectant la forme de l'indentation. L'échantillon, d'une taille maximale de 120 μm , est ensuite placé sur la culasse du diamant inférieur (②, côté membrane), ainsi qu'un grain de rubis dont la fluorescence servira à mesurer la pression *in-situ* au cours de l'expérience.

7. La pression correspondant au rapport de la force appliquée sur la surface où elle s'applique ($P = \frac{F}{S}$), pour appliquer des hautes pressions, on diminue la surface des diamants afin de ne pas endommager la cellule avec des forces appliquées trop importantes.

8. Lors de l'insertion. Des transitions successives vers les phases liquides et solides du milieu transmetteur se produisent bien sûr lorsqu'on augmente la pression dans la cellule.

La cellule est ensuite fermée et chargée à l'IMPMC avec le milieu transmetteur gazeux, puis fermée hermétiquement par serrage mécanique. La pression initiale minimale, obtenue après chargement, est en général d'environ 0.2 GPa à température ambiante.

3.3.2 Montage optique spécifique

La taille de la chambre de pression étant de l'ordre 350 μm , les échantillons montés dans la cellule sont nécessairement de très petite taille (inférieure à 120 μm). La taille caractéristique du spot laser sur l'échantillon du montage présenté en section 3.1.1 étant de l'ordre de 100 μm , il a donc fallu développer un montage optique spécifique permettant d'obtenir un spot laser de petite taille afin d'éviter au maximum la diffusion élastique sur les bords de l'échantillon ainsi que le signal de l'environnement de la chambre de pression (diamants, rubis, bord du joint...).

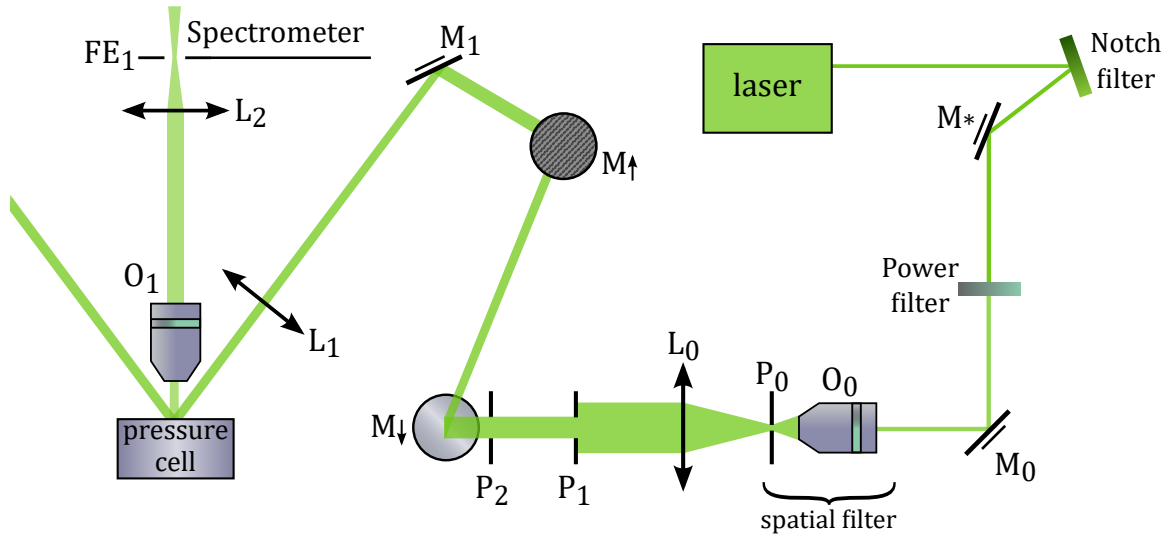


FIGURE 3.5 – Montage optique pour la pression (vue de dessus).

Un montage optique à 90°, comme décrit en Figure 3.1 ne permettant pas de faire passer la lumière incidente et diffusée par le diamant supérieur qui sert de fenêtre optique, la géométrie du chemin optique a été modifiée, comme montré en Figure 3.1 de telle sorte que l'angle entre le faisceau incident et le bras de collection soit de 35°. Notons que nous nous plaçons, là encore, en configuration de quasi-rétrodiffusion afin de rejeter la réflexion spéculaire et pouvoir atteindre les excitations de très basses énergies (ici en dessous 4 cm^{-1} , soit 0.5 meV).

Afin d'obtenir un faisceau gaussien de meilleure qualité et s'affranchir d'une partie de la diffraction due aux optiques, un filtre spatial a été ajouté au montage optique en plaçant un pinhole (ici de 10 μm) au foyer double de l'élargisseur de faisceau. Le schéma de principe d'un tel filtre spatial est donné en Figure 3.6. Le faisceau est focalisé par un objectif de grossissement $\times 20$ sur un pinhole de 10 μm qui filtre le faisceau en ne conservant que la

tâche centrale de la figure d'Airy. En sortie de pinhole, le profil du faisceau laser est donc quasiment gaussien et la lentille L_0 sert à collimater le faisceau avec un diamètre dépendant de sa longueur focale.

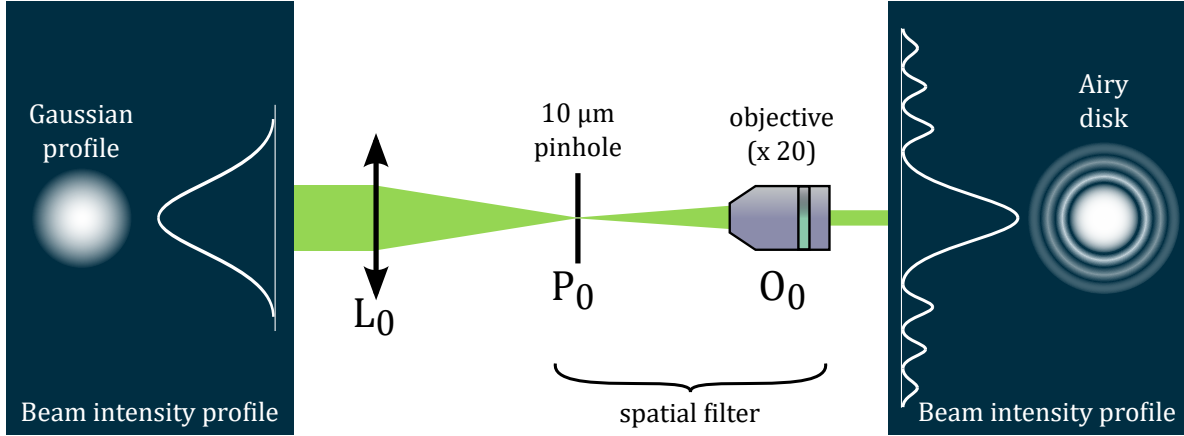


FIGURE 3.6 – Filtre spatial et "nettoyage" du faisceau laser.

Ce filtre spatial permet une meilleure focalisation du spot laser sur l'échantillon et nous permet donc d'obtenir des spots de faible taille ($< 20 \mu\text{m}$), ce qui est nécessaire au vu de la petite taille des échantillons utilisés pour les mesures sous pression.

3.4 Cryogénie et champs magnétiques

La plupart des matériaux que j'ai étudiés présentant des ordres multiferroïques à des températures cryogéniques, j'ai utilisé durant ma thèse plusieurs types de cryostats afin d'avoir accès aux basses températures : deux cryostats à circuit fermé (ARS) permettant de descendre jusqu'à 8 K, un cryostat à circuit fermé de type "pulse tube" (CryoMech, Absolute Systems) conçu spécifiquement pour recevoir la cellule de pression et un cryostat à circuit ouvert (Oxford), équipé d'une bobine supraconductrice pour appliquer des champs magnétiques jusqu'à 11 T. Je présente donc dans cette partie le fonctionnement de ces différents cryostats.

3.4.1 Cryostat à circuit fermé

Pour les mesures de 8 à 300 K, nous possédons deux cryostats A.R.S (Advance Research System) de modèle CS202I-DMX-20 à circulation d'hélium gazeux dont le schéma de principe est donné en Figure 3.7.

Ces cryostats fonctionnent en circuit fermé d' ^4He et utilisent un cycle thermodynamique de réfrigération de type Gifford-McMahon. Le cryostat est composé d'une tête froide (en bleu), dans laquelle se trouve un piston, et qui échange en circuit fermé de l' ^4He 6.0 ultra-pur (99.9999%) avec un compresseur. La partie mobile (piston) engendrant de fortes vibrations, la

tête froide et le doigt froid sont découplés du porte-échantillon et montés sur des amortisseurs (en noir Figure 3.7). Le couplage thermique entre le doigt froid et l'échantillon se fait par l'intermédiaire d'un gaz d'échange, en l'occurrence de l'hélium gazeux sous une pression de 60 mbar (en bleu sombre, Figure 3.7).

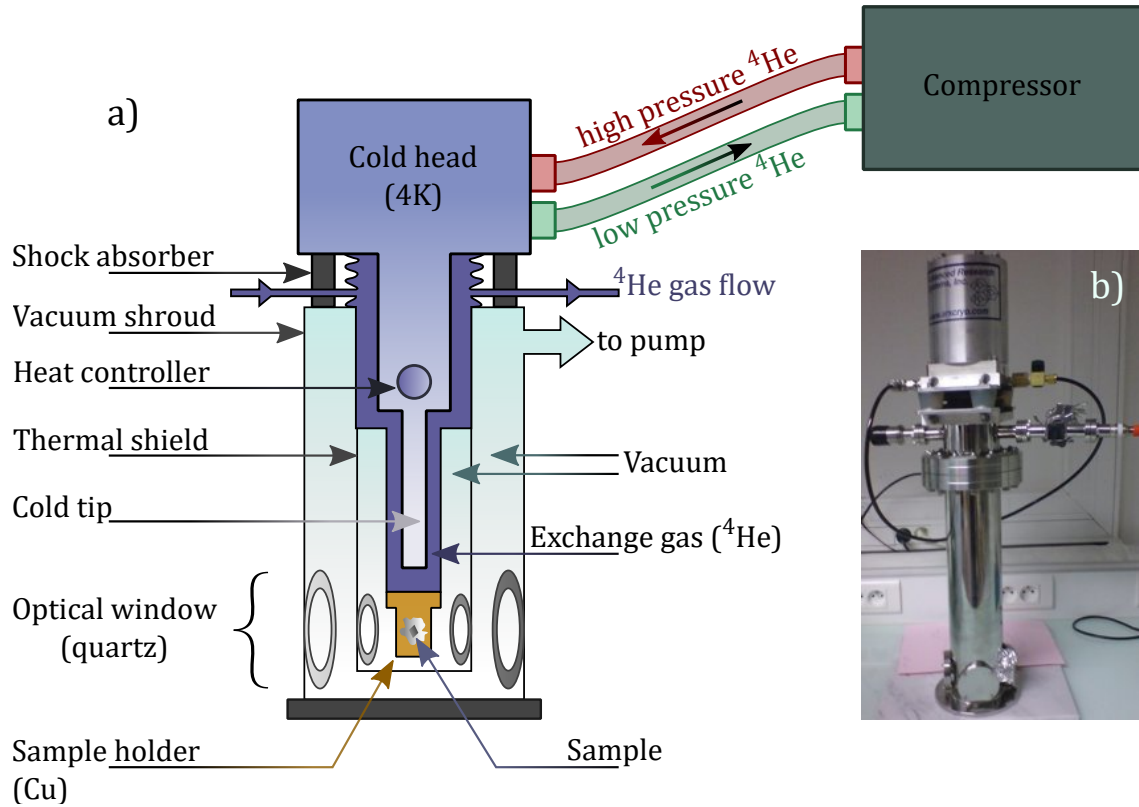


FIGURE 3.7 – Schéma de principe (a) et photo (b) du cryostat à circuit ARS à circuit fermé.

Deux types de porte-échantillons sont adaptables sur ces cryostats : un porte échantillon simple en cuivre sur lequel l'échantillon peut être collé directement à la laque d'argent, d'une part, et un porte-échantillon à tête tournante monté sur un moteur piézoélectrique (système Attocube), découplée du support et reliée thermiquement par des tresses de cuivre. Ces cryostats sont également équipés d'un système de régulation en température dans lequel une résistance chauffante est asservie par un contrôleur en température Lakeshore 335. Deux diodes silicium DT670 montées respectivement au niveau de l'échangeur et du porte-échantillon permettent de mesurer la température pour la boucle d'asservissement. Deux jeux de fenêtres optiques en quartz formant un angle de 90° entre elles permettent de laisser passer la lumière incidente et diffusée selon la géométrie décrite en Figure 3.1.

L'enceinte est pompée afin d'atteindre un vide d'au moins 10^{-6} mbar à température ambiante avant de lancer le cycle de compression. A basses températures, le cryopompage est responsable d'une pression dans l'enceinte d'environ $10^{-7} - 10^{-8}$ mbar.

3.4.2 Cryostat développé pour la pression

Un cryostat spécifique, conçu pour recevoir la cellule de pression, a été dessiné par J. Buhot et M-A. Méasson et développé par l'entreprise Absolut System. Une photo ainsi que le schéma technique de ce cryostat sont présentées en Figure 3.8.

Ce cryostat fonctionne en circuit fermé et l'extraction de la chaleur se fait également par un cycle de refroidissement de type Gifford-McMahon, mais au lieu d'un piston ce cryostat possède un système de tubes à gaz pulsé (ou "pulse tube") à deux étages qui permet d'atteindre une température de 3 K au niveau de l'échantillon. Les système de type "pulse tube" fonctionnent par oscillation de gaz⁹ et n'utilisent pas de parties mobiles au niveau de leur étage froid (contrairement aux cryostat A.R.S qui possèdent un piston), ce qui réduit fortement les vibrations et accroît leur durée de vie. Le "pulse tube" du cryostat développé pour la pression possède ainsi deux étages successifs qui permettent de refroidir l'hélium à 34 K puis 2.8 K.

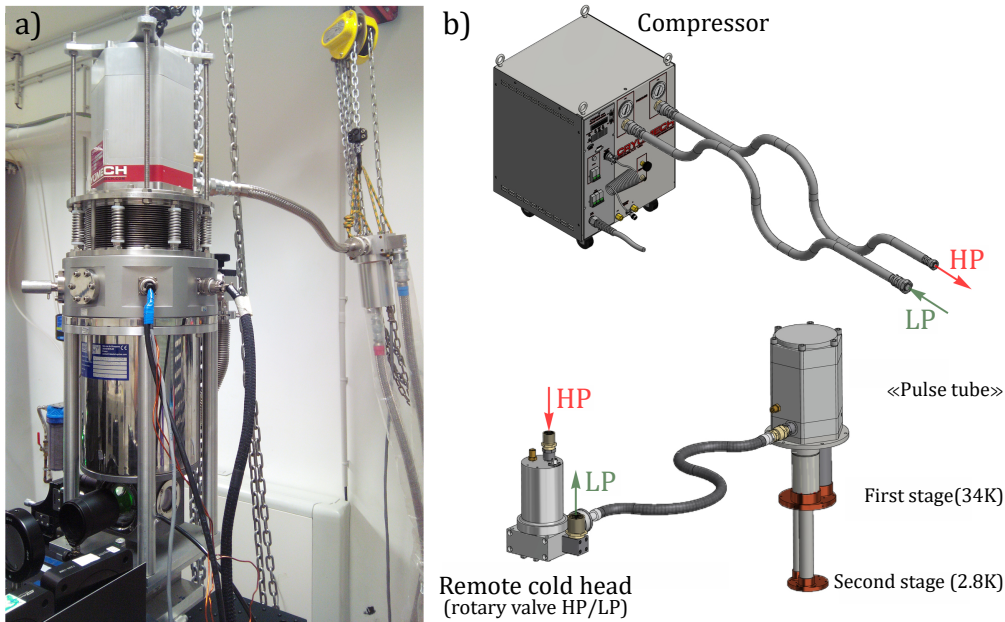


FIGURE 3.8 – Schéma de principe du cryostat à circuit ouvert d' $^4\text{He}_{(l)}$ et bobine supraconductrice splittée.

En raison de l'extrême sensibilité des mesures pression aux vibrations, notamment à cause de la petite taille des échantillons, ce cryostat a été conçu avec une tête froide déportée (de modèle CryoMech PT407-RM, contenant une vanne rotative haute pression (HP) et basse pression (LP)). D'autre part, le plateau-échantillon n'est pas directement fixé sur le second étage pour ne pas être soumis aux vibrations engendrées par les oscillations de l'hélium gaz

9. Une explication détaillée du fonctionnement d'un tube à gaz pulsé peut être trouvée dans la thèse de D.C. Lopes [Lopes, 2011].

dans le "pulse tube". Le plateau échantillon est fixé à la base du cryostat sur des poteaux epoxy et est en contact thermique avec le second étage du pulse tube par l'intermédiaire de larges tresses en cuivre. En pratique, les oscillations du spot laser observées sur l'échantillon sont de l'ordre du micromètre.

Deux jeux de fenêtres optiques formant un angle de 90° entre elles permettent d'utiliser le cryostat dans les deux configurations¹⁰ de montages optiques décrites en Figures 3.1 et 3.5. En conséquence, deux types de porte-échantillons peuvent être fixés sur le plateau-échantillon : un porte échantillon spécifique, pouvant enserrer la cellule de pression et se rapprocher au maximum de la fenêtre optique utilisée afin de conserver une ouverture numérique de travail satisfaisante et une faible distance de travail pour l'objectif de collection, et un porte échantillon droit en cuivre, pouvant être utilisé avec le montage optique à 90° décrit dans la partie 3.1.1. Afin d'avoir une meilleure conduction thermique, chacun de ces porte-échantillon a été réalisé en une seule pièce de cuivre et lors des mesures sous pression dans la cellule, une tresse de cuivre, fixée sur le joint, vient assurer le contact thermique entre la chambre de pression et le porte-échantillon.

De la même façon que pour les cryostats A.R.S, la température au niveau de l'échantillon peut être régulée par un contrôleur thermique Lakeshore 335 couplé à trois résistances chauffantes de $12\ \Omega$ placées au dos du porte-échantillon ainsi qu'à trois sondes de température : une diode platine pt100 fixée au niveau du premier étage, une diode silicium LakeShore DT670 (utilisant une calibration LakeShore DT670 générique) fixée à l'arrière du plateau échantillon et une diode silicium LakeShore DT670 (calibrée spécifiquement) pouvant être fixé directement sur nos différents porte-échantillons.

3.4.3 Cryostat ouvert à ^4He et application de forts champs magnétiques

Le dernier système cryogénique que j'ai utilisé durant ma thèse est un cryostat Oxford à circuit ouvert¹¹ équipé d'une bobine supraconductrice de modèle Oxford Spectromag permettant d'appliquer un champ magnétique permanent pouvant atteindre 11 T.

La bobine supraconductrice est contenue dans une garde d'hélium liquide (en violet Figure 3.9) qui sert à son refroidissement. Afin de réduire la consommation d'hélium, la garde d'hélium, d'une contenance de 20L, est-elle même contenue dans un réservoir d'azote liquide (en vert) de 24L, isolé par un vide de garde (en gris). Le taux d'évaporation d'hélium et d'azote lorsque la bobine n'est pas en fonctionnement sont respectivement de 0.18 L/h et 0.5 L/h et les niveaux d'azote et d'hélium sont mesurés et affichés par un contrôleur ILM211. La bobine est "splittée" afin de permettre deux accès optiques pour laisser passer la lumière incidente et diffusée et les fenêtres optiques forment un angle de 90° entre elles, ce qui permet d'utiliser le montage optique décrit en section 3.1.1.

10. Dans le second cas, lors de l'utilisation dans le chemin optique à 35° spécifique au montage pression, seule l'une des paires de fenêtres est utilisée.

11. C'est à dire nécessitant l'apport régulier de liquide(s) cryogénique(s), ici de l'hélium et de l'azote liquide.

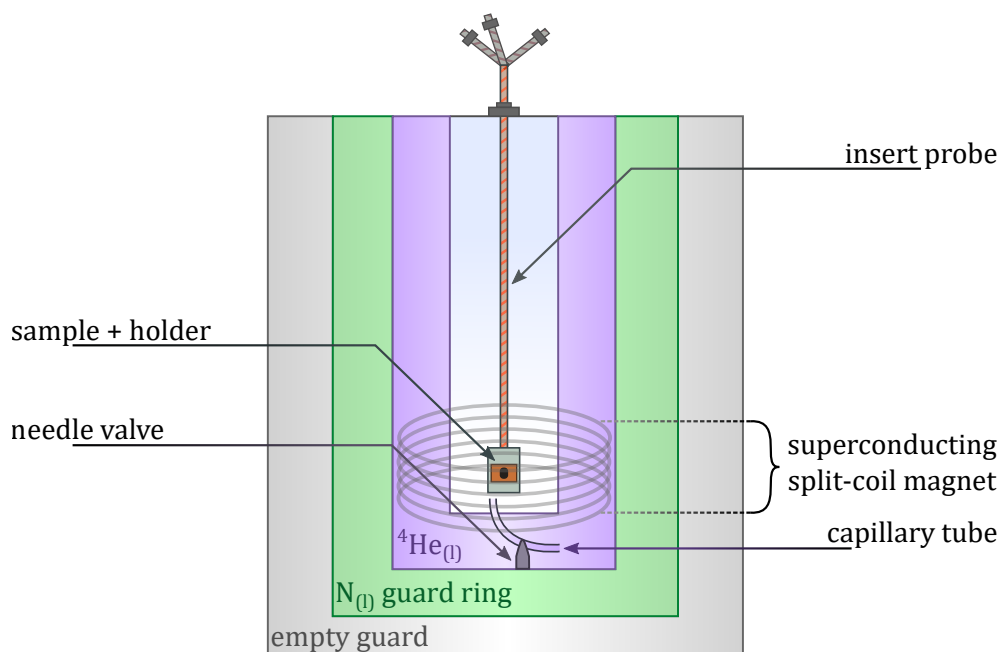


FIGURE 3.9 – Schéma de principe du cryostat à circuit ouvert d' $^4\text{He}_{(l)}$ et bobine supraconductrice splittée.

L'espace échantillon, de 2.5 cm de diamètre environ, se situe au centre de la garde d'hélium, sur l'axe de la bobine. L'échantillon est fixé sur une canne qui est insérée par le haut du cryostat et qui permet un ajustement de la position de l'échantillon en angle (afin de rejeter la réflexion spéculaire) et en hauteur (d'environ 15 mm).

Ce cryostat possède une forte puissance de froid qui permet de descendre en température jusqu'à 1.5 K. L'échantillon y est refroidi par évaporation de l'hélium liquide qui est pompé à travers un capillaire situé entre l'espace échantillon et la garde l'hélium. Le débit d'hélium est régulé par une vanne pointeau au niveau du capillaire. De même que précédemment, ce cryostat possède deux résistances chauffantes au niveau du doigt froid (porte-échantillon) et de l'échangeur (au niveau du capillaire) asservies par un contrôleur en température ITC500.

Le champ magnétique est appliqué horizontalement, le long de l'axe de collection, et est contrôlé à partir d'un système IPS120-10 Magnet Power Supply qui permet d'injecter du courant dans la bobine supraconductrice.

Chapitre 4

Etude de la Ferrite de Bismuth sous contrainte

Dans ce chapitre, je présente une étude de la ferrite de Bismuth sous contrainte. L'effet de la contrainte épitaxiale sur l'ordre magnétique existant dans des couches minces synthétisées sur différents substrats, d'une part, et de la pression hydrostatique sur la structure et les excitations magnétiques d'échantillons monocristallins, d'autre part, sont ici étudiés.

4.1 Introduction : propriétés et état de l'art dans BiFeO_3

La ferrite de Bismuth, BiFeO_3 , est l'un des matériaux multiferroïques les plus étudiés au monde. Synthétisé pour la première fois en Allemagne à la fin des années 1950, ce composé est aujourd'hui très étudié pour les applications qu'il pourrait rendre possibles. En effet, c'est l'un des seuls matériaux multiferroïques à être multiferroïque à température ambiante, ce qui, malgré son couplage magnéto-électrique de plus faible intensité, en fait l'un des meilleurs candidats pour les applications dans l'électronique de spin ou dans les dispositifs de stockage des données. Le contrôle des propriétés magnétiques de BiFeO_3 présente également un intérêt majeur pour les applications dans les dispositifs de mémoires magnétiques. De nombreuses études s'intéressent aux films minces, beaucoup plus intégrables pour les dispositifs et qui présentent, de plus, des propriétés photovoltaïques [Yang, 2015].

4.1.1 BiFeO_3 monocristallin

Structure

A pression ambiante, le diagramme de phase de la ferrite de bismuth possède trois phases structurales différentes. A très hautes températures, au dessus de 1298 K [Palai, 2008], BiFeO_3 cristallise dans une structure cubique. Cette phase est appelée phase γ .

Lorsqu'on diminue la température, entre 1298 K et 1143 K, BiFeO_3 transite vers la phase structurale β dont la symétrie n'a pas encore été clairement identifiée et est toujours en

discussion. Plusieurs études ont déterminé différentes structures possibles pour cette phase : une structure orthorhombique a été suggérée dans les références [Palai, 2008] (dans le groupe d'espace $P2mm$) et [Arnold, 2009] (dans le groupe d'espace $Pbnm$). Une structure rhomboédrique dans le groupe d'espace $R\bar{3}_c$ est donnée dans la référence [Selbach, 2008] tandis qu'en référence [Haumont, 2008] cette phase paraélectrique est décrite dans la structure monoclinique $P2_1/m$.

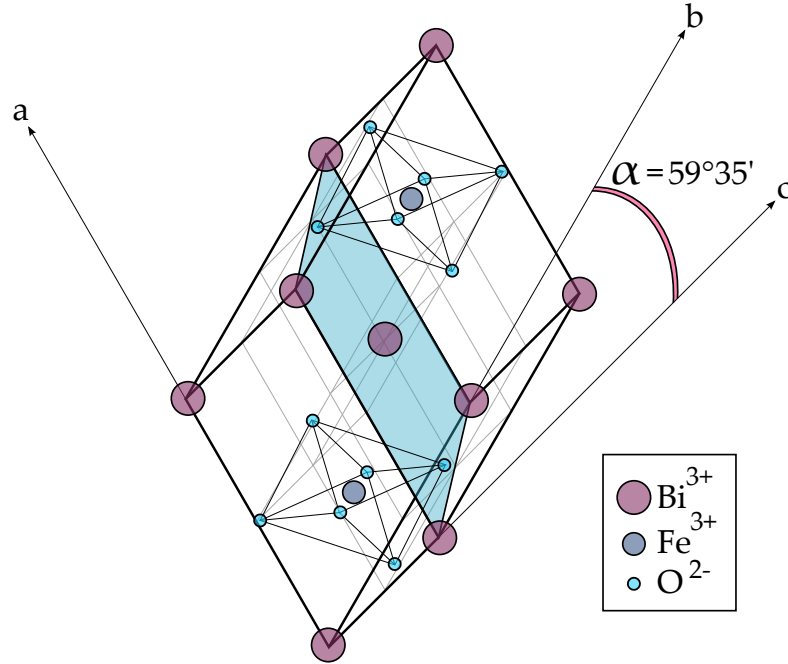


FIGURE 4.1 – Maille cristalline rhomboédrique de BiFeO_3 . Les angles β et γ sont droits. Le plan en bleu clair correspond au plan supérieur (plan $[001]$) du pseudo-cube (cf. Fig. 4.2). Cette maille rhomboédrique est une maille double.

En dessous de 1143 K, et donc à température ambiante, la ferrite de bismuth cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique $R3c$ [Moreau, 1971]. Cette phase est dénommée α dans la littérature. La maille rhomboédrique est représentée en Figure 4.1, il s'agit d'une maille de multiplicité double ($\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$). Dans cette phase, la structure de BiFeO_3 est une structure de type pérovskite légèrement déformée rhomboédriquement et caractérisée par un paramètre de maille $a_{rh} = 5.63 \text{ \AA}$ et un angle $\alpha_{rh} = 59.35^\circ$ (voir Fig. 4.1).

Comme l'angle α_{rh} entre les axes b et c de la représentation rhomboédrique est proche d'un demi angle droit, et comme les atomes de Bi dans le plan indiqué en bleu sur la Figure 4.1 forment un réseau carré, la structure cristalline de BiFeO_3 à température et pression ambiantes peut être décrite dans une représentation pseudo-cubique dont la maille élémentaire est montrée Figure 4.2. Il s'agit ici d'une maille de multiplicité simple et de paramètres $a = 3.96 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89.47^\circ$ [Kubel, 1990]. Cette structure peut également être décrite par une maille hexagonale déformée de paramètres $a_{hex} = 5.58 \text{ \AA}$ et $c_{hex} = 13.87 \text{ \AA}$ comme décrit dans les références [Moreau, 1971] et [Lebeugle, 2007].

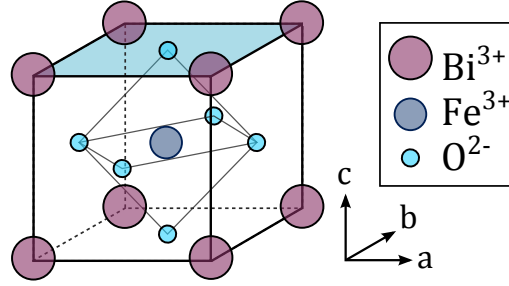


FIGURE 4.2 – Maille élémentaire de BiFeO_3 dans la représentation pseudo-cubique. Le plan $[001]$ en bleu clair correspond à celui de la Figure 4.1.

Nous utiliserons par la suite la représentation pseudo-cubique décrite par la maille de la Figure 4.2 pour la structure rhomboédrique de BiFeO_3 dans le groupe d'espace $R3c$.

Ferroélectricité

En dessous de 1143 K, lors de la transition structurale de la phase β à la phase α , une polarisation ferroélectrique due aux déplacements des ions Bi^{3+} apparaît le long de l'axe $[111]$ du pseudo-cube (voir la première transition schématisée¹ en Figure 4.3). Ce déplacement induit une déformation de la structure pérovskite de BiFeO_3 qui se traduit par un déplacement moyen des ions Bi^{3+} de 54 pm et des ions Fe^{3+} de 13 pm par rapport à leur positions d'origine. Les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident alors plus et une polarisation spontanée apparaît dans la direction $[111]$ (comme dans le composé BaTiO_3 , cf. [Cohen, 1992]). Cette transition correspond donc à une transition para-ferroélectrique et la température de transition $T_C = 1143$ K est donc la température de Curie ferroélectrique du composé.

Dans la référence [Lebeugle, 2007], les auteurs ont effectué des mesures de courant lors du renversement de polarisation sous l'effet d'une tension sur des échantillons monocristallins de BiFeO_3 . Un cycle d'hystérésis de la polarisation ferroélectrique a ainsi été obtenu, permettant de déterminer les valeurs du champ électrique coercitif $E_c = 12 \text{ kV.cm}^{-1}$ et de la polarisation rémanente $P_R = 60 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Ce cycle d'hystérésis a également été mesuré dans les films minces de BiFeO_3 dans la référence [Wang, 2003].

Durant ce cycle d'hystérésis, la direction de la polarisation ferroélectrique bascule d'une direction à une autre. Il y a ainsi, en principe, 8 directions équivalentes pour la polarisation ferroélectrique qui correspondent à des rotations de 180° , 109° ou 71° par rapport à la direction $[111]$ [Zhao, 2006]. Ces 8 directions équivalentes de polarisations, représentées en Figure 4.4 correspondent aux 8 grandes diagonales de la maille du pseudo-cube. Notons que

1. Remarquons néanmoins que la maille représentée Figure 4.3 pour $T > T_C$ n'est pas schématiquement exacte puisque la structure de la phase β n'est pas identifiée à ce jour. J'ai donc choisi arbitrairement de représenter cette maille sous la forme d'une maille orthorhombique (bien que d'autres structures soient possibles) pour mettre mieux en évidence les déplacements des ions Bi^{3+} responsables de l'apparition de la ferroélectricité.

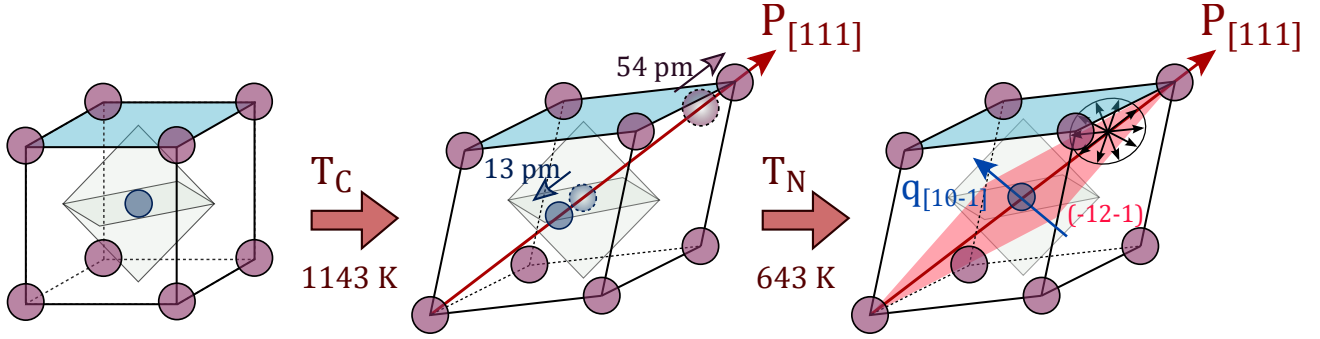


FIGURE 4.3 – Vue schématique de l'effet des transitions vers l'état ferroélectrique à $T_C = 1143$ K et vers l'ordre magnétique à $T_N = 643$ K sur la maille de BiFeO_3 dans la représentation pseudo-cubique. Le plan bleu correspond toujours au plan $[001]$ des Figures précédentes. Le plan rose correspond au plan de la cycloïde de spin qui apparaît en dessous de T_N . Le vecteur de polarisation ferroélectrique, \mathbf{P} , qui apparaît en dessous de T_C selon la grande diagonale du pseudo-cube et le vecteur de propagation de la cycloïde des spins des Fe^{3+} , \mathbf{q} , sont indiqués par les flèches rouge et bleue, respectivement. Les oxygènes ne sont pas représentés pour plus de lisibilité mais l'octaèdre qu'ils forment est montré en arrière plan en gris clair.

les rotations de 71° ou de 109° de la polarisation changent l'orientation du rhomboèdre (c'est à dire la direction de la déformation rhomboédrique) et sont ainsi associées à un renversement de l'état ferroélastique des domaines ferroélectriques.

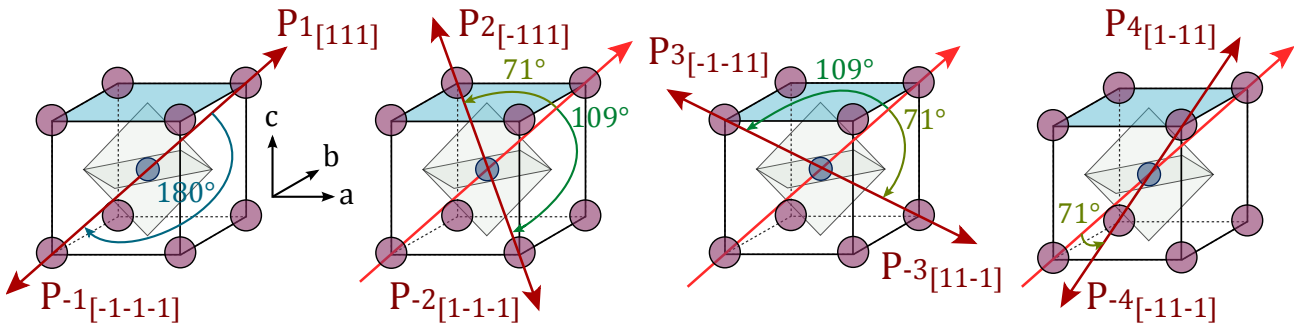


FIGURE 4.4 – Représentation schématique dans la maille pseudo-cubique de BiFeO_3 des 8 directions de polarisation équivalentes.

Propriétés magnétiques

En dessous de 643 K, un ordre magnétique local de courte portée apparaît. Il s'agit d'un ordre antiferromagnétique de type-G des spins des ions Fe^{3+} (voir Chapitre 1, Fig. 1.4) : chaque ion Fe^{3+} est entouré par six premiers voisins dont les spins sont anti-parallèles au sien. Expérimentalement, des mesures sur poudre à température ambiante ont montré

que l'aimantation variait linéairement en fonction du champ magnétique appliqué [Lebeugle, 2007] ce qui est caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments des ions Fe^{3+} .

Cet ordre antiferromagnétique local est soumis à une modulation de longue portée, ce qui génère une spirale cycloïdale des spins des Fe^{3+} d'une période de 62 nm [Sosnowska, 1982]. Cette cycloïde de spin, représentée en Figure 4.5, est incommensurable. Elle existe dans le plan $(-12-1)$ formé par la polarisation électrique le long de la grande diagonale du pseudo-cube (axe $[111]$) et son vecteur de propagation \mathbf{q} , le long de l'axe $[10-1]$. Ce plan est indiqué en rose sur les Figures 4.3 et 4.5.

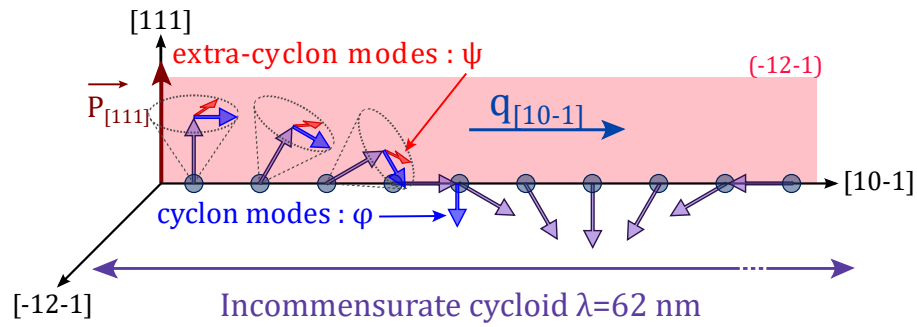


FIGURE 4.5 – Cycloïde antiferromagnétique dans BiFeO_3 . Les spins des atomes de fer sont représentés en violet, leurs oscillations dans et hors du plan (modes cyclons et extra-cyclons) sont représentés en bleu et en rouge, respectivement. La période la cycloïde est de 62 nm, elle se propage dans la direction $[10-1]$. Les spins sont contenus dans le plan $[-12-1]$ indiqué en rose (comme en Figure 4.3)

Bien évidemment, lorsque la polarisation n'est pas selon $[111]$ mais selon l'une des directions équivalentes décrites en Figure 4.4, le vecteur \mathbf{q} de propagation de la cycloïde est orienté selon l'une des 3 directions équivalentes $[0-11]$, $[10-1]$ ou $[-110]$ et la cycloïde est alors respectivement contenue dans les plans équivalents $(-1-12)$, $(-12-1)$ ou (-211) . Dans les études effectuées par D. Lebeugle *et al.* les échantillons utilisés sont des monocristaux monodomaines dans lesquels la cycloïde se propage le long de l'axe $[10-1]$ et est contenue dans le plan $(-12-1)$ [Lebeugle, 2008]. Ce sera également le cas dans les mesures sur monocristaux que je présenterai par la suite puisque nos échantillons ont été synthétisés par la même équipe de recherche du CEA-Saclay.

Excitations de spins

Les spins portés par les atomes de fer tournent principalement dans un plan et forment une cycloïde qui a été décrite plus haut et qui est représentée en Figure 4.5. Cet ordre magnétique présente des excitations, c'est à dire que les spins, en plus de former cette cycloïde qui se propage, peuvent osciller autour de leur direction à chaque instant.

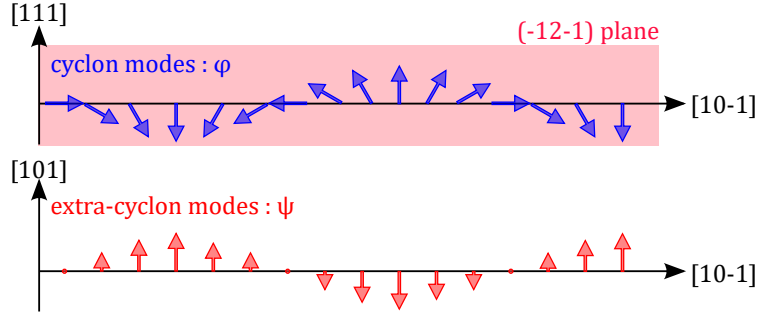


FIGURE 4.6 – Excitations des spins de la cycloïde antiferromagnétique dans BiFeO_3 . Les modes cyclon correspondent à une oscillation des spins dans le plan de la cycloïde (plan $(-12-1)$) et sont représentés en bleu. Les modes extra-cyclon correspondent à une oscillation des spins perpendiculairement au plan de la cycloïde et sont représentés en rouge

Ces oscillations peuvent être vues comme une superposition de deux ondes simultanées [Rahmedov, 2012] : une onde dans le plan, appelée "cyclon" et dénotée ϕ , pour laquelle la projection des dipôles magnétiques dans le plan $(-12-1)$ de la cycloïde oscille entre les directions $[10-1]$ et $[111]$ lorsqu'on se déplace le long de la direction de propagation (c'est à dire le long de l'axe $[10-1]$) ; et une onde hors du plan, appelée "extra-cyclon" et dénotée ψ , pour laquelle les dipôles magnétiques possèdent une composante normale au plan $(-12-1)$ de la cycloïde dont la valeur et le signe changent (c'est à dire qu'elles croisent le plan $(-12-1)$) lorsqu'on se déplace le long de la direction de propagation. Ces excitations de l'onde de spin, cyclon et extra-cyclon, sont représentées, en bleu et en rouge respectivement, dans les Figures 4.5 et 4.6.

Il faut noter que les spins portés par les Fe^{3+} ne sont en réalité pas parfaitement contenus dans un plan : il y a un léger moment pendulaire (canting des spins) en dehors du plan $(-12-1)$, dû au couplage magnétoélectrique local entre l'ordre antiferromagnétique et la polarisation ferroélectrique. Ce couplage provient de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya, décrite en Chapitre 1 de ce manuscrit ainsi que dans les références [Sosnowska, 1982, Lebeugle, 2008]. Il se traduit par une contribution supplémentaire dans le hamiltonien du système magnétique et conduit à lever partiellement la dégénérescence des modes d'oscillation des spins.

Plusieurs mesures à basses températures ont ainsi montré un léger cycle d'hystérésis de l'aimantation sous champ magnétique, que ce soit dans des films minces [Naganuma, 2007] ou des céramiques [Zhang, 2005], ce qui souligne la présence d'un petit moment ferromagnétique qui proviendrait de la rotation des octaèdres d'oxygènes (elle-même responsable du canting via l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse). Une faible aimantation, de moins de $1 \mu_B$, a ainsi été mesurée et calculée théoriquement dans BiFeO_3 [Ederer, 2005b, Wang, 2003]).

En spectroscopie Raman, ces excitations magnoniques sont observées sous la forme de deux séries de pics très étroits que l'on peut sélectionner avec des configurations de polarisation différentes (voir Fig. 4.7) : les modes cyclon ϕ sont sélectionnés pour les polarisations des champs électriques des ondes incidente et diffusée parallèles au vecteur de propagation de

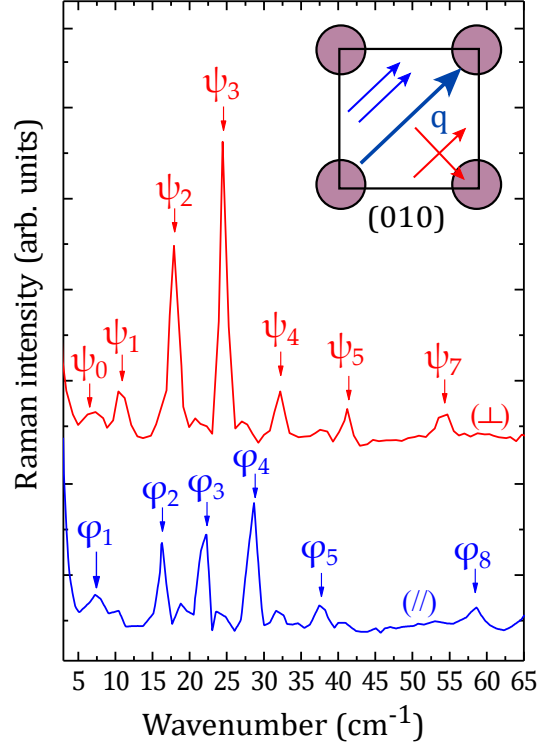


FIGURE 4.7 – Spectres Raman de basses énergies mesurés sur un échantillon monocristallin de BiFeO_3 dans la référence [Cazayous, 2008]. Les mesures en configurations de polarisations croisées et parallèles, permettant de sonder les modes Φ et Ψ , sont tracées en bleu et en rouge, respectivement.

la cycloïde, donc parallèles à l'axe $[10\text{-}1]$ du pseudo-cube ; les modes ψ , eux, sont observables en polarisations croisées (selon les directions $[10\text{-}1]$ et $[101]$ respectivement). Elles ont été observées pour la première fois en 2008 dans les références [Cazayous, 2008] et [Singh, 2008].

L'assignement des pics observés en Figure 4.7 a été fait pour la première fois sur la base de calculs théoriques de type Ginzburg-Landau. Cette théorie, développée par R. de Sousa et J. E. Moore, repose sur la description phénoménologique de l'antiferromagnétisme développée par Landau en 1937 et celle de la ferroélectricité développée par Ginzburg en 1949 [de Sousa, 2008b].

Dans cette théorie, l'expression de l'énergie libre dans BiFeO_3 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{r}{2}M^2 + \frac{A}{2}L^2 + \frac{G}{2}L^4 + \frac{c}{2} \sum_{i=x,y,z} |\nabla L_i|^2 \\
 & - \alpha \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L} (\nabla \cdot \mathbf{L}) + \mathbf{L} \times (\nabla \times \mathbf{L})] \\
 & + \frac{\beta}{2}P^2 + \frac{\gamma}{2}P^4 + \frac{\delta}{2}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \\
 & + D \cdot (\mathbf{M} \times \mathbf{L})
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

où le terme suivant :

$$F_{FE} = +\frac{\beta}{2}P^2 + \frac{\gamma}{2}P^4 + \frac{\delta}{2}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \quad (4.2)$$

correspond à la ferroélectricité, dont la polarisation P est le paramètre d'ordre. Comme la symétrie impose la parité du terme d'énergie libre ferroélectrique, F_{FE} ne contient pas de termes impairs.

Pour écrire l'antiferromagnétisme, on introduit le moment magnétique total $M = |\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2|$ et le vecteur de Néel $L = |\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2|$, où \mathbf{M}_1 et \mathbf{M}_2 correspondent aux moments magnétiques associés aux deux sous-réseaux de spins, et l'énergie libre associée est décrite par le terme :

$$F_{AFM} = \frac{r}{2}M^2 + \frac{A}{2}L^2 + \frac{G}{2}L^4 + \frac{c}{2} \sum_{i=x,y,z} |\nabla L_i|^2 \quad (4.3)$$

La cycloïde de spin incommensurable est décrite par le terme de Lifshitz, aussi appelé terme d'interaction flexoélectrique (équivalent phénoménologique de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya) :

$$F_{cycl} = -\alpha \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L} (\nabla \cdot \mathbf{L}) + \mathbf{L} \times (\nabla \times \mathbf{L})] \quad (4.4)$$

Le dernier terme :

$$F_{DMI} = D \cdot (\mathbf{M} \times \mathbf{L}) \quad (4.5)$$

décrit l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse qui permet de rendre compte du petit moment ferromagnétique qui existe dans BiFeO_3 .

Les équations du mouvement obtenues à partir de ces énergies libres sont ensuite linéarisées en fonction des paramètres d'ordre ferroélectrique P et antiferromagnétique L , ce qui permet de prédire les énergies des modes d'excitation de l'onde de spin observés en Raman.

Les courbes de dispersion initiales des modes ϕ et ψ d'un antiferromagnétique classique sont ici repliées en centre de zone de Brillouin du fait de l'incommensurabilité de la cycloïde. Comme montré en Figure 4.8 la longueur d'onde de la cycloïde devient la nouvelle longueur caractéristique du système (et remplace le paramètre de maille a). Le bord de zone effective n'est alors plus en $\frac{\pi}{a}$ mais en $\frac{\pi}{\lambda_{magnon}}$ et deux séries de modes ϕ_n et ψ_n sont alors prédites en centre de zone².

2. Rappelons que la spectroscopie Raman sonde le centre de zone pour des processus magnoniques ou phononiques à une excitation (cf. Chapitre 2)

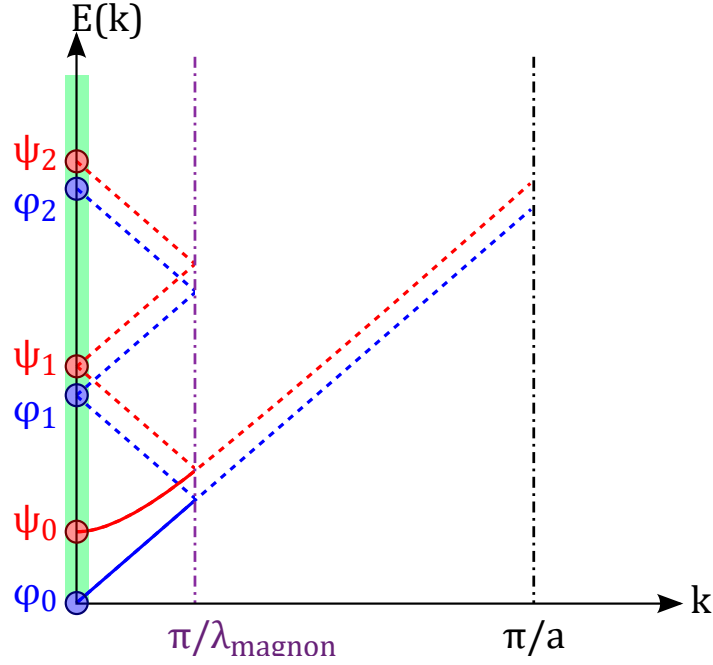


FIGURE 4.8 – Vue schématique représentant le repliement spectral des relations de dispersion des modes cyclons et extra-cyclons, tracées en bleu et en rouge respectivement. La zone verte de centre de zone de Brillouin correspond à la zone sondée en Raman pour les processus Raman à une excitation.

L'énergie de ces modes, pour un vecteur d'onde nul, s'écrit alors de manière simplifiée :

$$\begin{aligned} E_c(n) &= \epsilon_c(q) \cdot n \\ E_{exc}(n) &= \epsilon_c(q) \cdot \sqrt{(n^2 + 1)} \end{aligned} \quad (4.6)$$

avec $\epsilon_c(q)$ l'énergie cyclon, définie par $\epsilon_c(q) = \sqrt{\nu}q$ où ν et q correspondent respectivement à la vitesse des modes de magnon et au vecteur d'onde de la cycloïde.

Les énergies mesurées expérimentalement (cf. Fig. 4.7 et réf. [Cazayous, 2008]) peuvent alors être comparées à celles prédites par la théorie de R. De Sousa en équation (4.6). La Figure 4.9 montre les énergies des pics présentés en Figure 4.7 ainsi que l'ajustement obtenu théoriquement. Un bon accord entre les valeurs expérimentales et la théorie est obtenu en ajustant la valeur du paramètre $\epsilon_c(q)$ à $7.5 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est relativement proche de la valeur prédite théoriquement $\epsilon_{cth}(q) = 5.3 \text{ cm}^{-1}$

Couplage magnéto-électrique

Le couplage magnéto-électrique dans BiFeO_3 correspond au couplage entre cet ordre magnétique complexe décrit plus haut et la ferroélectricité. L'existence de la cycloïde annule

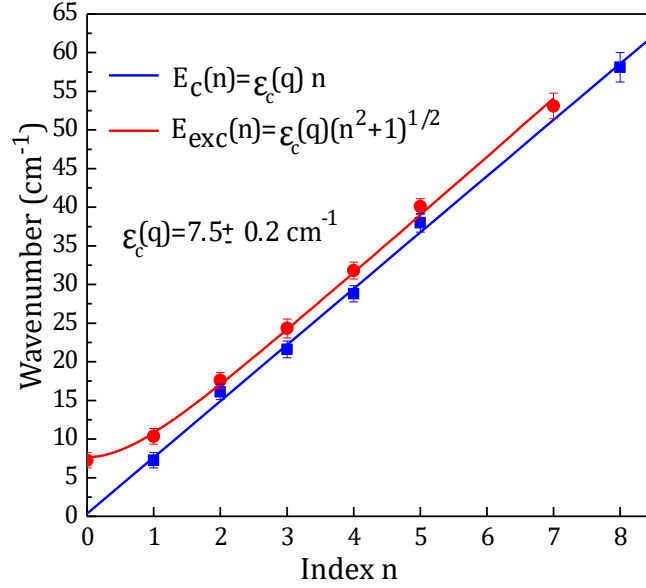


FIGURE 4.9 – Fréquence des pics Raman de basse énergie mesurés sur monocristaux dans la référence [Cazayous, 2008] en fonction de leur indice. Les énergies effectives des modes cyclon et extra-cyclon, E_c et E_{exc} sont données en fonction de l'énergie effective du cyclon, ϵ_c , extraite de ces dépendances.

tout couplage magnéto-électrique linéaire entre la polarisation et l'aimantation [Catalan, 2009] et le couplage magnéto-électrique macroscopique doit donc provenir de termes d'ordre supérieur et par conséquent quadratiques. Les références [Popov, 1993] et [Popov, 2001] ont montré l'existence d'un tel couplage quadratique dans le domaine d'existence de la cycloïde et l'apparition d'un effet magnéto-électrique linéaire lors de la disparition de la cycloïde sous l'effet d'un champ magnétique permanent de plus de 20 T.

Les mécanismes en jeu dans ces effets sont subtils. Au dessus de T_C , BiFeO_3 est dans une structure paraélectrique, sa structure magnétique devrait alors être une structure antiferromagnétique parfaite de type G avec une aimantation moyenne nulle. Cependant, la transition para-ferroélectrique à T_C brise la symétrie d'inversion et le système est alors non centrosymétrique, ce qui induit un faible canting des spins via l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse [Kadomtseva, 2004, Fennie, 2008]. Ce canting est à l'origine d'une très faible aimantation moyenne qui est annulée localement par l'ordre cycloïdal³.

La cycloïde est contenue dans un plan (-12-1) qui contient également le vecteur de polarisation ferroélectrique [Lebeugle, 2008]. En réalité, le couplage magnéto-électrique, bien que relativement faible dans BiFeO_3 (comme dans la plupart des matériaux multiferroïques de type I), ancre la ferroélectricité dans le plan de la cycloïde et les orientations de l'une et de l'autre sont étroitement liées. En effet, différentes mesures ont montré, aussi bien sur couches minces [Zhao, 2006, Chu, 2008] que sur monocristaux [Lebeugle, 2008], que lorsque

3. Lorsque la cycloïde est détruite, au dessus de 20 T, le magnétisme canté réapparaît ainsi que la faible aimantation rémanente associée [Popov, 2001].

la polarisation ferroélectrique bascule sous l'effet d'un champ électrique, c'est également le cas de la cycloïde de spin, de telle sorte que la polarisation électrique \mathbf{P} reste contenue dans le plan de la cycloïde.

D'un point de vue théorique, lorsque la cycloïde est incluse dans l'énergie libre du système, l'état de plus basse énergie est toujours atteint lorsque le vecteur d'onde \mathbf{q} de la cycloïde est perpendiculaire à la polarisation \mathbf{P} [de Sousa, 2008a].

Plus récemment, il a été montré dans des échantillons monocristallins que certaines excitations de l'onde de spin pouvaient être contrôlées à température ambiante par l'application d'un champ électrique et leur énergie modifiée de 30 % [Rovillain, 2010]. Le travail théorique associé, présenté dans la référence [de Sousa, 2013], montre que le couplage spin-orbite aux sites des ions Bi^{3+} génère une anisotropie magnétique qui varie linéairement avec le champ électrique et qui peut perturber, voire annuler, la cycloïde magnétique, ce qui ouvre la voie à la maîtrise du magnétisme par le champ électrique.

4.1.2 Films de BiFeO_3

Structure

Les films sont synthétisés sur un substrat dont le paramètre de maille présente un désaccord avec le paramètre de maille de BiFeO_3 sous sa forme monocristalline. Ce désaccord est à l'origine d'une contrainte, dite contrainte épitaxiale, qui peut être extensive ou compressive selon que le paramètre de maille du substrat est respectivement plus ou moins grand que celui du composé massif. La structure des films minces de BiFeO_3 est donc fortement liée à la valeur de la contrainte épitaxiale imposée par le substrat. Comme nous le verrons par la suite, la contrainte est communément exprimée en fonction du pourcentage de désaccord de maille.

D'après des travaux expérimentaux et théoriques récents [Christen, 2011, Wang, 2003], les films de BiFeO_3 subissent à température ambiante les transitions structurales suivantes lorsque la contrainte épitaxiale augmente : d'une structure proche d'une structure rhomboédrique (R) ils passent par deux phases monocliniques (M_A (Cc) puis M_C (Pm)) pour arriver à une structure quasi-tétraogonale (T). Lorsque les films sont synthétisés sur un substrat ayant un réseau carré dans le plan d'épitaxie, la symétrie de la pérovskite rhomboédrique BiFeO_3 est abaissée vers une structure monoclinique, sauf dans le cas de membranes suspendues ou de films de très grande épaisseur qui demeurent rhomboédriques.

Ainsi, pour des contraintes épitaxiales en extension et de faibles contraintes compressives (et donc un paramètre de maille suffisamment proche de celui du bulk) la structure est une structure monoclinique qui se rapproche fortement d'une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$. On appelle cette structure "structure de type R". Lorsque qu'on dépasse une contrainte compressive correspondant à un désaccord de maille de plus de 4.5 % (en valeur absolue), la très forte contrainte accroît le paramètre de maille hors du plan d'épitaxie⁴ ce qui engendre un rapport $\frac{a}{c} \geq 1.25$ (où a et c sont les paramètres de maille respectivement

4. c'est à dire le paramètre c de la représentation pseudo-cubique dans le cas d'un film de surface [001] comme c'est le cas dans les résultats que je présente par la suite

dans et hors du plan d'épitaxie). On observe alors un changement abrupt de la coordination des Fe puisque l'octaèdre des oxygènes est translaté le long de l'axe c . Cette phase monoclinique est très proche d'une symétrie tétragonale, de groupe d'espace $P4mm$, et est donc communément appelée "structure de type T". Ces deux structures, de type R et de type T, sont respectivement illustrées en Figures 4.10.a et 4.10.b.

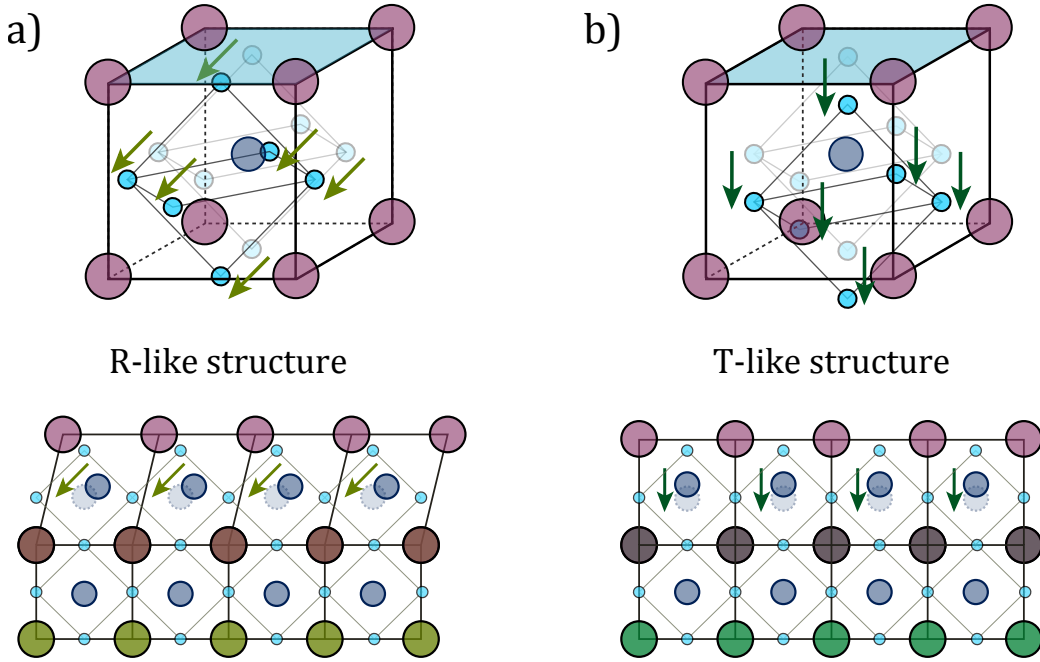


FIGURE 4.10 – Vue schématiques de la structure de type R (pour des contraintes faibles) (a) et de la structure de type T (pour des contraintes $> 4.5\%$) (b) dans les films minces de BiFeO_3 .

Propriétés ferroélectriques

Les phases structurales de type R et de type T sont toutes deux ferroélectriques. Autrement dit, dans les films minces de BiFeO_3 , l'existence de la ferroélectricité est robuste au passage des transitions structurales sous contrainte épitaxiale.

Dans la phase de type R, la polarisation pointe approximativement dans la direction $[111]$ du pseudo-cube, comme c'est le cas dans les monocristaux. Lorsque la contrainte épitaxiale croît en compression, la polarisation tourne dans le plan (110) pour devenir parallèle à la direction $[001]$ (soit le long de l'axe c du pseudo-cube) sous l'effet de la variation d'inclinaison des octaèdres d'oxygène qui influe sur la polarité locale [Jang, 2008, Dupé, 2010, Choi, 2011].

Dans la phase de type T, une polarisation ferroélectrique très importante (de $151 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$), due à la structure $P4mm$ fortement déformée, a été prédite théoriquement par Ederer et Spaldin [Ederer, 2005a]. La projection sur l'axe $[001]$ du pseudo-cube de cette polarisation a été reportée expérimentalement dans la référence [Béa, 2009] et mesurée avec une valeur

de $75 \mu\text{C.cm}^{-1}$, en accord avec les prédictions théoriques. Plus récemment, Rossell *et al.* ont apporté une preuve expérimentale directe, grâce aux techniques combinées de microscopie électronique en transmission HAADF⁵ et de spectroscopie EELS⁶, de la coordination pyramidale des atomes de fer à haute contraintes (dans la phase de type T). Ces mesures confirment le fort déplacement le long de l'axe *c* des atomes de fer et des atomes d'oxygène du plan équatorial de l'octaèdre dans cette phase, comme schématisé en Figure 4.10.b. et clarifient l'origine microscopique de la polarisation ferroélectrique géante observée dans les films de BiFeO₃ pour de fortes contraintes épitaxiales [Rossell, 2012].

Magnétisme

De nombreuses recherches se sont concentrées sur le lien entre la structure et les propriétés magnétiques dans les films de BiFeO₃. Dans la référence [Wang, 2003], l'aimantation semble dépendre de l'épaisseur des films, ce qui montre l'effet du désaccord de maille sur la réponse magnétique. Cependant Eerenstein *et al.* n'ont observé aucune dépendance des propriétés magnétiques en fonction de l'épaisseur dans des films déposés sur le même substrat (STO⁷) [Eerenstein, 2005]. Des études ultérieures ont attribué la présence d'un moment de type ferromagnétique et la dépendance du magnétisme en fonction de l'épaisseur des films à des facteurs extrinsèques : des lacunes d'oxygène [Wang, 2005] et la présence de phases parasites [Béa, 2005], ce qui est l'interprétation retenue aujourd'hui.

Des mesures de diffusion neutron ont révélé un ordre antiferromagnétique de type G dans des films de BiFeO₃ de grande épaisseur (240 nm) déposés sur STO, mais la cycloïde incommensurable n'y a pas été observée. Des ordres magnétiques similaires ont, de plus, été mesurés dans des films de plus de 110 nm d'épaisseur déposés sur LSAT⁸ par diffraction de rayons-X haute résolution. Cependant un moment magnétique accru, bien que de faible intensité, est observé dans les films contraints sur toute leur épaisseur (et donc au maximum de 75 nm) [Rana, 2007].

En 2005, Bai *et al.* ont observé, pour des films orientés selon la direction [111], que la contrainte épitaxiale induit une transition d'un ordre magnétique cycloïdal à un état antiferromagnétique homogène, due à la libération d'une composante antiferromagnétique latente, bloquée dans la cycloïde [Bai, 2005]. Cette étude prédit la destruction de la cycloïde pour des contraintes de plus de 0.5% de désaccord de maille.

Dans les films sous hautes contraintes épitaxiales, dans la phase monoclinique de type tétragonal, MacDougall *et al.* ont récemment observé un ordre antiferromagnétique de type G apparaissant en dessous d'une température de Néel abaissée de 324 K. Des signes d'une seconde transition autour de 260 K, possiblement vers une phase magnétique minoritaire de type C, sont également observés [MacDougall, 2012].

La référence [Infante, 2010] donne les températures de transition mesurées dans des films minces de BiFeO₃ synthétisés sur différents substrats : la température de Néel semble indé-

5. High-angle annular dark field (HAADF)

6. Electron energy loss spectroscopy (EELS)

7. SrTiO₃.

8. (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.7}.

pendante de la contrainte épitaxiale tandis que la température de Curie décroît fortement avec les contraintes compressives (Fig. 4.11). Ce résultat, inattendu par comparaison avec des films ferroélectriques conventionnels comme BaTiO_3 , proviendrait d'une compétition entre les déplacements polaires et les inclinaisons des octaèdres d'oxygènes. La contrainte épitaxiale semble donc un bon paramètre pour ajuster la température de Curie dans les films minces de ferrite de bismuth. Cependant, son effet sur les propriétés de l'ordre magnétique doit encore être mis en évidence expérimentalement et les résultats de la section suivante de ce chapitre présentent une étude exhaustive du magnétisme dans les films minces de BiFeO_3 sous contrainte épitaxiale.

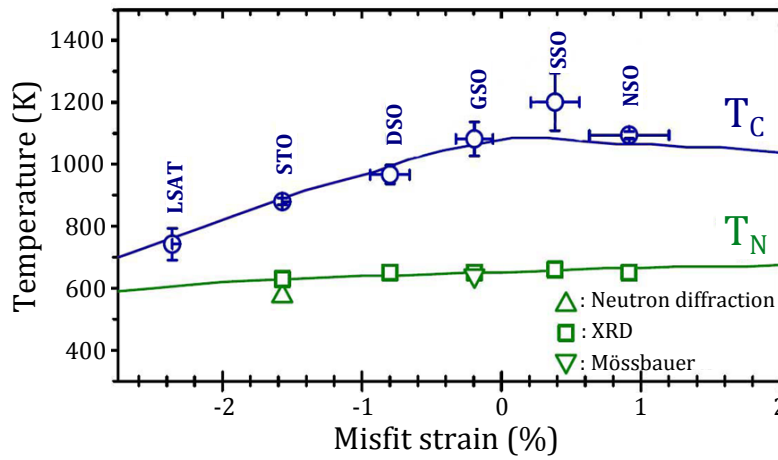


FIGURE 4.11 – Températures de transitions magnétique (T_N) et ferroélectrique (T_C) dans les films minces de BiFeO_3 calculées théoriquement à l'aide d'un hamiltonien effectif (lignes continues) et valeurs expérimentales (cercles bleus pour T_C et carrés et triangles verts pour T_N) extraites de la référence [Infante, 2010].

Couplage magnéto-électrique

Dans les films minces, le couplage magnéto-électrique a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois en 2006 par Zhao *et al.* [Zhao, 2006]. Dans cette référence, le couplage magnéto-électrique est rapporté comme étant dû au couplage des domaines ferroélectriques et antiferromagnétiques à la structure sous-jacente de domaines ferroélastiques. Des calculs *ab-initio* de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline ont montré que l'orientation préférentielle des spins, en l'absence de cycloïde, était orthogonale à l'axe [111] du rhomboèdre. L'orientation du sous réseau magnétique est donc couplée à la contrainte ferroélastique et le système de spins doit toujours être perpendiculaire à la polarisation. En effet, cette étude rapporte qu'un basculement de la polarisation ferroélectrique de 71° ou de 109° induit une rotation du plan d'aimantation facile. Par exemple, si la polarisation tourne de

109° de la direction [111] à la direction [1-1-1], le plan d'aimantation facile tourne également de 109° de (-12-1) à (-1-12).

En 2008, Catalan *et al.* ont montré que les domaines ferroélectriques dans les films ultra-minces de BiFeO₃ (d'une épaisseur de moins de 35 nm) ont des parois irrégulières. Ils montrent également que la taille de ces domaines est nettement plus importante que dans d'autres films ferroélectriques de même épaisseur et se rapproche de la taille des domaines observés dans des matériaux magnétiques, ce qui est en accord avec un fort couplage magnéto-électrique au niveau des parois de domaines [Catalan, 2008].

Dans les films de BiFeO₃ dans la phase mixte T-R⁹, Zeches *et al.* ont observé un fort amollissement structural [Zeches, 2009]. A la suite de cela, Wojdel *et al.* ont alors introduit des termes d'amollissement dans leurs calculs de l'énergie libre dans les multiferroïques magnétoélectriques et ont montré que ce relâchement de la structure génère une augmentation spectaculaire de la réponse magnéto-électrique dans les films minces de BiFeO₃ [Wojdel, 2010]. La référence [Prosandeev, 2011] établit que l'augmentation des coefficients magnéto-électriques linéaire et quadratique ont la même origine macroscopique : une augmentation de la permittivité diélectrique. Enfin, Chen *et al.* ont récemment réussi à manipuler électriquement les ordres ferroélectriques et ferroélastiques aux limites de la phase mixte T-R et montré que les moments magnétiques spontanés sont liés aux paramètres d'ordres locaux (ferroélectriques et ferroélastiques), ce qui ouvre la possibilité de contrôler électriquement l'orientation des moments magnétiques à température ambiante [Chen, 2012].

4.2 La contrainte épitaxiale comme moyen de contrôle du magnétisme dans les films minces de BiFeO₃

Comme nous l'avons vu en section 4.1.2, les films de BiFeO₃ ont été très étudiés cette dernière décennie et ont un grand potentiel applicatif, que ce soit dans les domaines de la nano-électronique [Seidel, 2009], le stockage d'information [Yang, 2007], les matériaux photovoltaïques ou la récupération d'énergie [Zeches, 2009]. Néanmoins, la recherche sur les excitations magnétiques dans les films minces de BiFeO₃ est rare et les résultats sont encore parfois contradictoires [Bai, 2005, Béa, 2007, Ke, 2010].

Dans cette section, je présenterai les résultats de notre étude sur les propriétés de spin statiques et dynamiques des films minces de BiFeO₃ synthétisés sur différents substrats et donc soumis à différentes contraintes épitaxiales.

Ce travail est le fruit de collaborations avec différents groupes : le groupe d'Agnès Barthélémy et Manuel Bibès de l'Unité Mixte de Recherche CNRS-Thalès pour la synthèse des échantillons, les groupes de Laurent Bellaïche de l'Université d'Arkansas et d'Anatoly K. Zvezdin de la Russian Academy of Science de Moscou pour les calculs théoriques et celui

9. Phase où les structures monocliniques de type tétragonal et de type rhomboédrique coexistent sur des échelles de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces phases mixtes ont été mises en évidence dans des films très minces, synthétisés avec des contraintes épitaxiales intermédiaires entre la zone de basses contraintes qui donne une structure de "type R" et la zone de fortes contraintes donnant des films avec une structure de "type T".

de Jean Juraszek de l'Université de Rouen pour les mesures Mössbauer qui confirment et complètent nos mesures Raman.

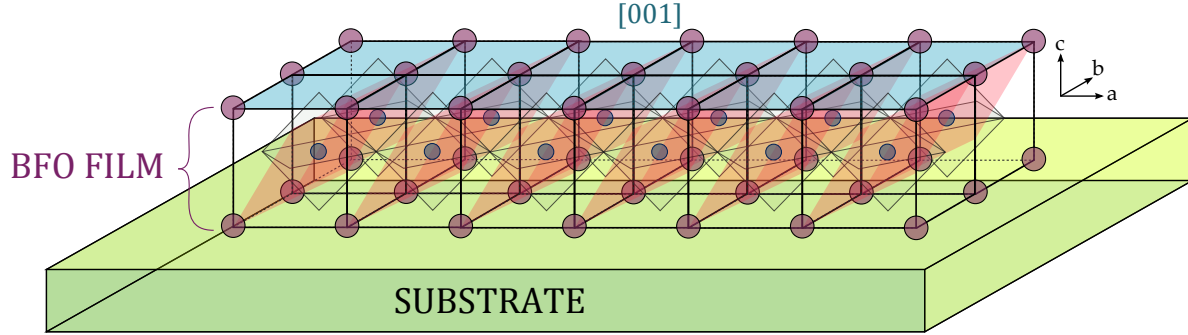


FIGURE 4.12 – Vue schématique des films minces de ferrite de bismuth. La croissance des échantillons que nous avons étudiés se fait selon l'axe c de la représentation pseudo-cubique, la surface du film est donc un plan $[00\ell]$, parallèle au plan montré en bleu clair. Le paramètre de maille du substrat impose celui du film (pour des films de faible épaisseur).

4.2.1 Synthèse et caractérisation des échantillons

Les films minces de ferrite de bismuth que nous avons utilisés pour ce travail ont été synthétisés par Daniel Sando, Agnès Barthélémy et Manuel Bibès de l'UMR CNRS-Thalès d'Orsay. Ils ont été obtenus par croissance épitaxiale par dépôt par laser pulsé (PLD¹⁰) à l'aide d'un laser Nd-YAG (grenat d'Yttrium aluminium dopé au Néodyme) triplé en fréquence, sous un vide de 6.10^{-3} mbar et à 580°C . Les cibles étaient enrichies de 15% en bismuth.

Cette technique de dépôt par laser pulsé est une technique de croissance où l'on vient pulvériser, à l'aide d'un laser pulsé de forte puissance, les atomes d'une cible placée sous vide. La matière vaporisée prend la forme d'un panache de plasma qui vient se déposer sur un substrat dont la structure cristalline impose au film une symétrie ainsi qu'un paramètre de maille. Le désaccord entre le paramètre de maille du substrat et le paramètre de maille "naturel" (c'est à dire dans sa phase monocristalline) du matériau synthétisé impose au film une contrainte épitaxiale dont nous avons voulu étudier l'impact sur la structure magnétique et ses excitations.

Pour cela nous avons travaillé avec des échantillons synthétisés sur sept substrats différents dont le désaccord de maille avec BiFeO_3 massif varie dans une gamme de contraintes allant de -2.6% en compression à 1.3% en extension. Le détail de ces substrats (LSAT, STO, DSO, GSO, SSO, NSO et PSO) et des désaccords associés est donné en Table 4.2.1. Les échantillons ont été synthétisés avec une épaisseur déterminée pour éviter que la contrainte ne relaxe : 50 nm pour le film synthétisé sur LSAT et 70 nm pour les autres. La contrainte est donc appliquée uniformément dans toute l'épaisseur des échantillons, ce qui a été vérifié en

10. "Pulsed Laser Deposition" en anglais.

cartographiant l'espace réciproque par diffraction Laue. La surface de nos films correspond au plan (001) du pseudo-cube, comme schématisé en Figure 4.12 et représenté en bleu dans toutes les Figures précédentes.

TABLE 4.1 –
Substrats et contraintes associées, échantillons et épaisseur des films.

Echantillon	LSAT	STO	DSO	GSO	SSO	NSO	PSO
Substrat	(LaAlO ₃) _{0.3} (Sr ₂ AlTaO ₆) _{0.7}	SrTiO ₃	DyScO ₃	GsScO ₃	SmScO ₃	NdScO ₃	PrScO ₃
Contrainte (désaccord)	−2.6%	−1.6%	−0.7%	−0.2%	+0.4%	+0.9%	+1.3%
épaisseur du film	50 nm	70 nm	70 nm	70 nm	70 nm	70 nm	70 nm

La Figure 4.13 présente une échelle des contraintes où sont placés tous nos échantillons (nous les nommerons par la suite dans toutes les Figures par le nom de leur substrat) ainsi que des photos obtenues par microscopie à force atomique. Sur ces photos les petits domaines ferroélectriques sont visibles et on remarque que leur taille caractéristique varie peu d'un échantillon à l'autre. Notons que ces échantillons sont les mêmes que ceux mesurés par Infante *et al.* dans la référence [Infante, 2010] et que leur température de Curie de transition ferroélectrique est très impactée par la contrainte appliquée, tandis que la température de Néel de la transition magnétique ne l'est quasiment pas, comme illustré en Figure 4.11.

4.2.2 Mesures Raman

Détails expérimentaux

Les mesures Raman ont été faites à 300 K et le spectromètre Jobin-Yvon T64000 utilisé en configuration triple soustractive, comme indiqué en section 1.1.3 du Chapitre 3. Nous avons utilisé la raie à 647.1 nm de notre laser Ar-Kr, filtrée en puissance pour avoir sur les échantillons, fragiles, une puissance inférieure à 5 mW.

Les films minces étant, comme leur nom l'indique, très fins, ils sont également très transparents et réussir à distinguer le spot Raman provenant de la diffusion sur la surface de l'échantillon des diffusions parasites (que ce soit sur le porte-échantillon, sur le substrat ou à l'interface entre le film et le substrat) est une tâche très délicate.

Pour éviter le signal provenant du porte-échantillon (et de la laque d'argent utilisée pour coller nos échantillons dessus) et réduire ainsi un peu nos difficultés, nous avons évidé un porte-échantillon. Nos échantillons pouvaient ainsi être partiellement suspendus¹¹ et c'est sur cette partie suspendue que nous avons effectué nos mesures.

11. Notons que les films, eux, n'étaient pas suspendus (puisqu'on étudie l'effet de la contrainte imposée

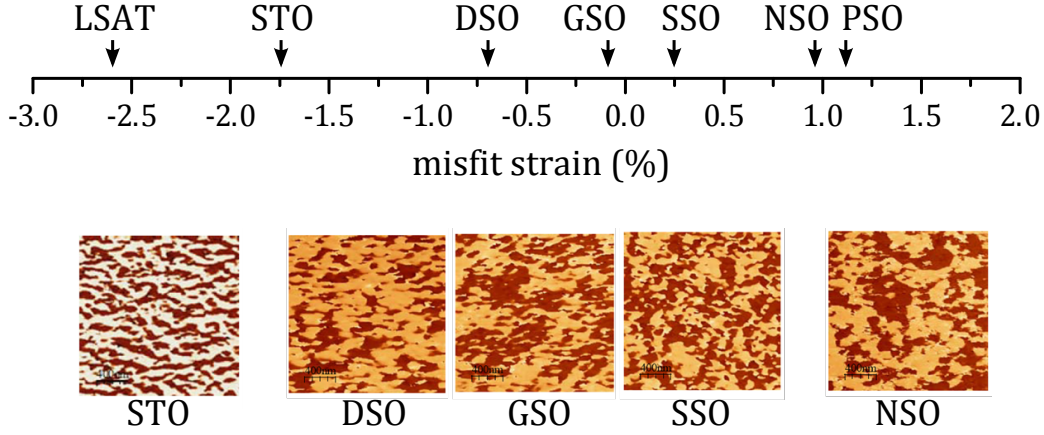


FIGURE 4.13 – (a) Echelle des contraintes, exprimées en pourcentage de désaccord de maille. Les différents échantillons, nommés d’après le substrat sur lequel le film est déposé, sont placés sur cette échelle. (b) Images AFM, réalisées par Manuel Bibès de l’UMR CNRS-Thalès, des domaines ferroélectriques des échantillons déposés sur SrTiO_3 , DyScO_3 , GdScO_3 , SmScO_3 et NdScO_3 .

Pour pouvoir distinguer notre spot Raman de ceux des réflexions à l’interface entre le film et le substrat et sur la face arrière du substrat (lui aussi transparent), nous avons mesuré nos échantillons en configuration à 45° où le faisceau laser incident forme un angle de 90° avec le bras de collection de la lumière diffusée. En jouant sur la fente d’entrée du spectromètre, nous avons ensuite pu rejeter les spots parasites. La taille du spot laser sur les films était d’environ $100 \mu\text{m}^2$.

Résultats

Les spectres Raman de basses énergies obtenus en configuration de polarisation parallèle et croisée sur chacun des sept échantillons sont montrés en Figures 4.14.(a,b,c) et 4.15. On remarque en Figures 4.14.a, 4.14.b et 4.14.c que les spectres obtenus sur les films synthétisés sur DSO, GSO et SSO sont assez similaires qualitativement à ceux observés dans les monocristaux (cf. Fig. 4.7). On observe en effet deux séries de pics de faible largeur spectrale, sélectionnés en polarisations parallèles et croisées. La gamme spectrale de ces spectres, entre 8 et 45 cm^{-1} , exclut toute origine phononique puisqu’aucun mode de phonon n’est prédit en dessous de 70 cm^{-1} . Ces pics correspondent, comme dans le bulk, à la signature d’une cycloïde magnétique incommensurable.

Pour confirmer la corrélation entre ces pics et les excitations de spins dues à un ordre incommensurable, les différents pics des Figures 4.14.a, 4.14.b et 4.14.c ont été ajustés par des lorentziennes et leurs énergies reportées en fonction de l’index du pic. Cette dépendance est tracée en Figures 4.14.d, 4.14.e et 4.14.f. Les points expérimentaux ont été ajustés en

par le substrat). C’est l’ensemble (d’épaisseur $\sim 1\text{mm}$) formé par le film + le substrat qui était suspendu lors de nos mesures.

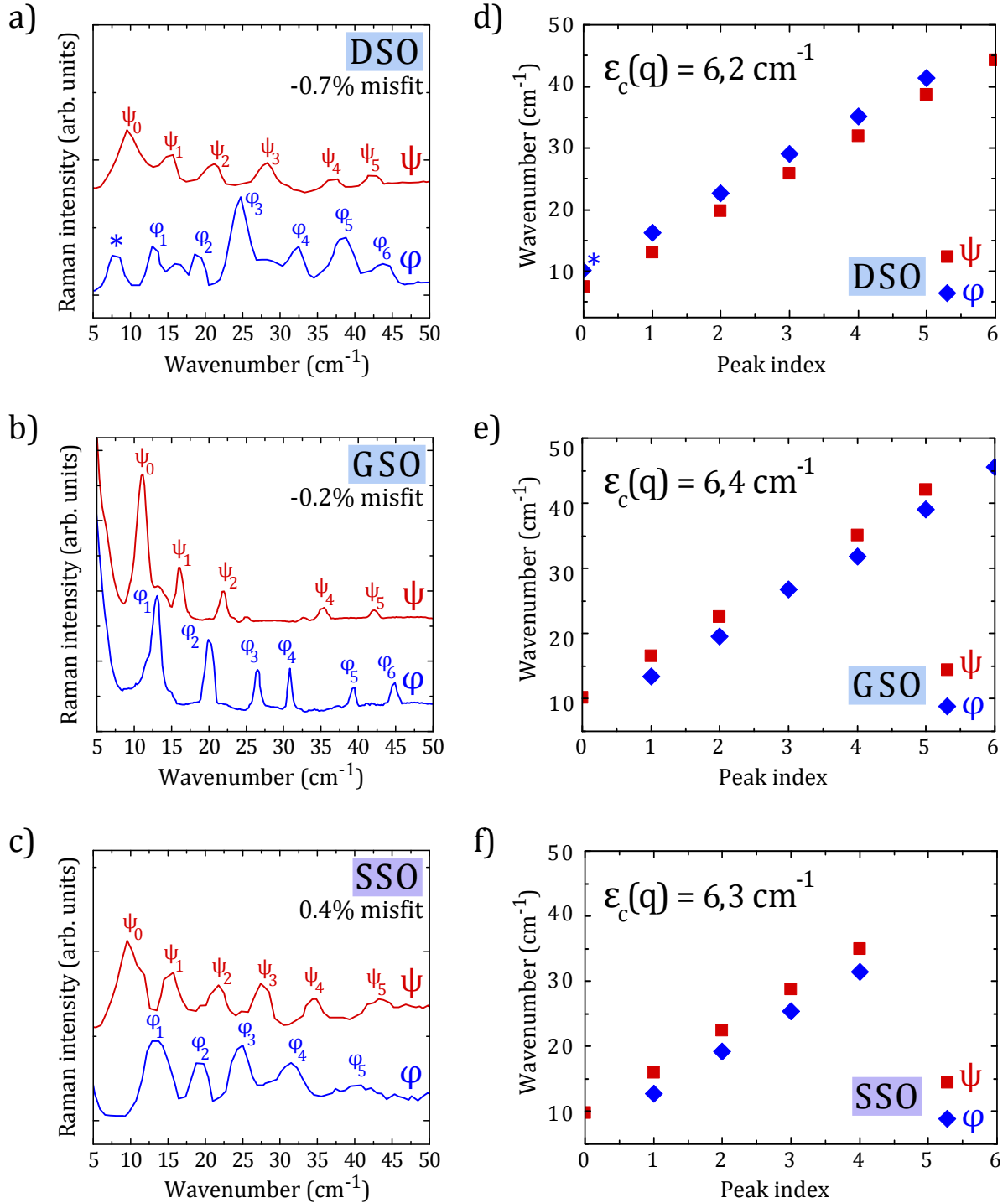


FIGURE 4.14 – (a,b,c) Spectres Raman de basses énergies mesurés les échantillons DSO, GSO et SSO respectivement. Les mesures en configurations de polarisations croisées et parallèles, permettant de sonder les modes Φ et Ψ , sont tracées en bleu et en rouge, respectivement. (d,e,f) Fréquence des pics Raman mesurés dans les films déposés sur DSO, GSO et SSO respectivement, en fonction de leur indice. La valeur de ϵ_c , correspondant à l'énergie effective du cyclon, extraite de ces dépendances est donné en haut de chaque graphe.

utilisant les équations (4.6) et un bon accord a été trouvé pour des valeurs du paramètre $\epsilon_c(q)$ de 6.2 cm^{-1} dans DSO, 6.4 cm^{-1} dans GSO et 6.3 cm^{-1} dans SSO. Ces valeurs de l'énergie cyclon sont plus faibles que celle extraite des mesures dans les monocristaux (7.5 cm^{-1}), mais elles sont plus importantes que celle prédite théoriquement par R. de Sousa, qui est d'environ 5.3 cm^{-1} et qui est calculée pour correspondre à la susceptibilité des films minces de BiFeO_3 . Nous nous attendions donc à des valeurs expérimentales de $\epsilon_c(q)$ plus faibles dans les films que dans les monocristaux, ce qui est bien le cas ici. Notons que nous observons en Figure 4.14.a un pic anormal (noté *) dont nous discuterons l'origine plus tard.

Les Figures 4.15.a, 4.15.b et 4.15.c et 4.15.d présentent les spectres Raman de basses énergies obtenus sur les échantillons LSAT, STO, NSO et PSO. Contrairement à ceux obtenus sur les trois autres échantillons, ces spectres ne ressemblent plus à ceux mesurés dans les monocristaux et seuls deux pics, sélectionnés en polarisations croisées et parallèles, subsistent. Les énergies de ces deux pics, autour de 10 cm^{-1} pour celui observé en polarisations parallèles et autour de 17 cm^{-1} pour celui observé en polarisations croisées, ne semblent pas varier beaucoup d'un échantillon à l'autre.

Comme vu précédemment, l'observation des pics multiples dans chaque polarisation provient du repliement spectral des branches de dispersion ϕ et ψ des excitations magnoniques dû à l'incommensurabilité de la cycloïde. Par conséquent, leur disparition au profit de deux pics est un signe de la destruction de la cycloïde dans ces échantillons plus contraints. Ce résultat est en accord avec les travaux présentés en référence [Bai, 2005] qui indiquent que la cycloïde de spin peut être détruite à partir d'une perturbation critique due à la contrainte élastique du film et qu'un état antiferromagnétique homogène peut alors être stabilisé.

Pour mieux saisir l'origine de ces deux pics, présents dans nos spectres Raman pour des contraintes épitaxiales compressives inférieures à -1.6% et extensives supérieures à 0.9% , nous nous sommes appuyés sur plusieurs travaux théoriques et expérimentaux présents dans la littérature. Les travaux des références [Ederer, 2005a] et [Ramazanoglu, 2011] prédisent et mesurent un faible moment ferromagnétique associé à un léger canting des spins hors du plan de la cycloïde. Dans les films minces où la cycloïde disparaît, on s'attend toujours à observer ce faible canting et donc un faible ferromagnétisme. De Sousa *et al.* ont développé un modèle phénoménologique, utilisant la théorie de Ginzburg-Landau, basé sur une structure antiferromagnétique cantée pour prédire les excitations de l'onde de spin dans les films minces de BiFeO_3 sous contrainte épitaxiale. Le "canting" de l'ordre antiferromagnétique est contenu dans le plan perpendiculaire à la polarisation ferroélectrique. Dans leur travail théorique, deux modes d'excitations de l'onde de spin sont prédits, un mode de basse fréquence et un mode de haute fréquence. Le mode de basse fréquence, prédit aux alentours de 4 cm^{-1} correspond à la correction magnétostatique en présence du faible moment ferromagnétique. Le mode de haute fréquence, prédit aux alentours de 25 cm^{-1} est, lui, dû à l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya [de Sousa, 2008a].

Plus récemment, Dawei Wang *et al.* ont développé une approche *ab-initio* pour simuler les propriétés dynamiques de structure et de magnétisme. Dans la référence [Wang, 2012], deux fréquences résonnantes dans les susceptibilités électriques et magnétiques, autour de 7 cm^{-1} et 85 cm^{-1} , sont prédites. La disparition du mode de basse énergie, à 7 cm^{-1} ,

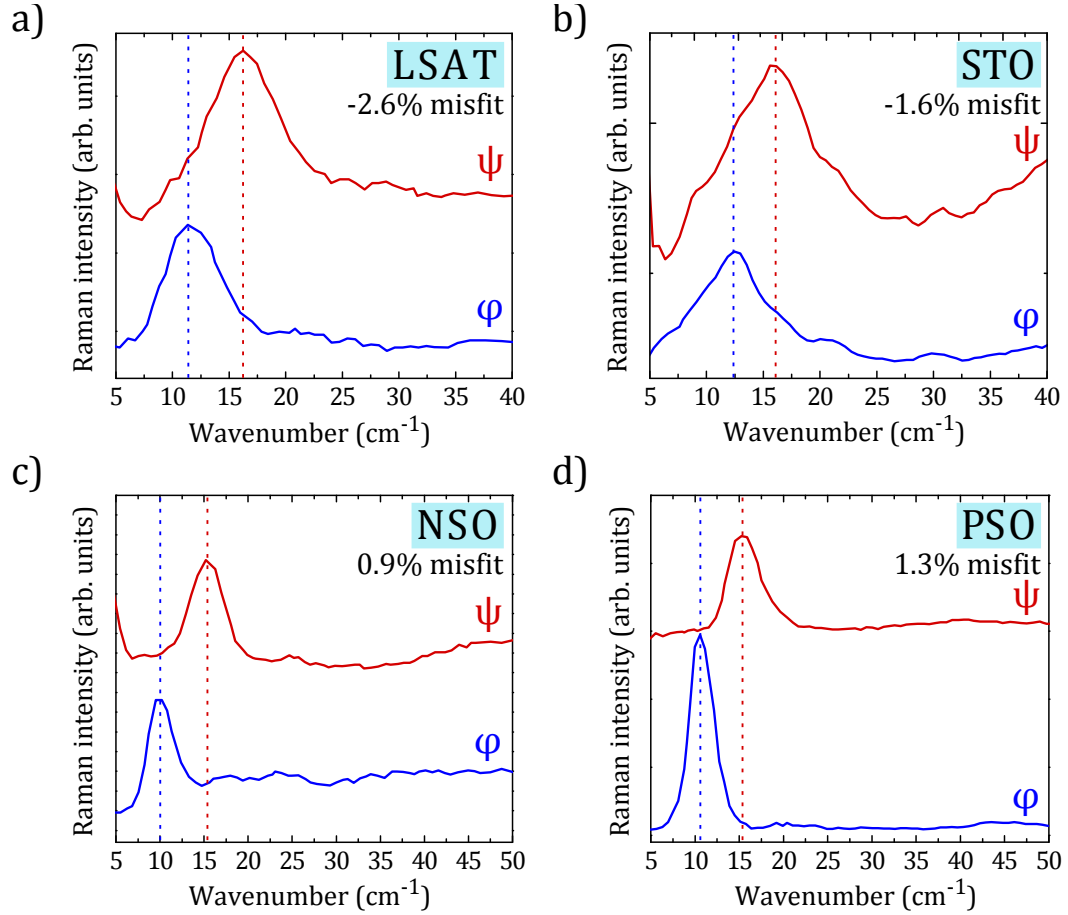


FIGURE 4.15 – Spectres Raman de basses énergies mesurés les échantillons LSAT (a), STO (b), NSO (c) et PSO (d). Les mesures en configurations de polarisations croisées et parallèles, permettant de sonder les modes Φ et Ψ , sont tracées en bleu et en rouge, respectivement.

est prédite lorsqu'on éteint le paramètre responsable du canting des spins (autrement dit, ce mode n'existe pas pour une structure antiferromagnétique de type G pure). Dans les "Supplementary Information" de la même référence ce mode est associé aux rotations des dipôles magnétiques dans le plan (111) (c'est à dire le plan perpendiculaire à la polarisation ferroélectrique). Cette interprétation est en accord avec ce qui est prédit pour l'excitation d'onde de spin de basse énergie dans les travaux de de Sousa *et al.*. Cela permet d'associer ce mode de basse énergie à l'oscillation du petit moment ferromagnétique induit par le canting dans le plan perpendiculaire à la polarisation ferroélectrique. Le mode magnétique de plus haute énergie, prédit à 85 cm^{-1} , est associé, lui, aux oscillations des moments magnétiques dans et hors du plan (111) (voir [Rahmedov, 2012] pour la décomposition) et serait dû à l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. Ce mode de plus haute énergie peut donc être associé au mode gappé d'onde de spin prédit par de Sousa *et al.* à 25 cm^{-1} .

Le pic de plus basse énergie présent dans chacune de nos mesures de diffusion Raman sur

les films minces synthétisés sur LSAT, STO, NSO et PSO se situe aux alentours de 10 cm^{-1} , et celui de plus haute énergie aux alentours de 20 cm^{-1} ce qui est en bon accord avec les mesures de diffusion inélastiques de neutrons de la référence [Matsuda, 2012] qui rapporte deux branches de magnon à 9 cm^{-1} (1.1 meV) et 20 cm^{-1} (2.5 meV).

Si le premier pic que nous mesurons autour de 10 cm^{-1} est en bon accord avec les 7 cm^{-1} prédits théoriquement (la légère différence de 3 cm^{-1} pouvant provenir de l'anisotropie locale de chaque ion Fe^{3+}), le pic de plus haute énergie ne dépasse en revanche pas les 20 cm^{-1} , ce qui ne correspond pas aux 85 cm^{-1} de la référence [Wang, 2012] mais qui est plus proche des 25 cm^{-1} de la théorie de de Sousa *et al.*. Ce mode provient de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya et son énergie est donc calculée théoriquement en fonction du facteur D de l'interaction. Toutefois, la valeur de D n'est pas bien déterminée et la littérature ne s'accorde pas encore à ce sujet. La référence [Matsuda, 2012], qui mesure un pic à la même énergie que nous, estime la valeur de D à 0.1623 meV. La référence [Jeong, 2012] mesure une branche de magnon avec une énergie allant jusqu'à 72.5 meV sur toute la zone de Brillouin en neutrons inélastiques. Dans cette mesure, le meilleur ajustement théorique est trouvé pour une valeur effective de $D=0.107 \text{ meV}$.

En ce qui concerne le pic (*) à 7 cm^{-1} , présent sur le spectre Raman en configuration de polarisations perpendiculaires de la Figure 4.14.a (film synthétisé sur DSO), il n'est, a priori, pas associé aux séries de pics de la cycloïde incommensurable. En effet, les règles de sélection Raman imposent que ce soit un mode ϕ (cyclon), or il est de plus basse énergie que le premier mode ψ (extra-cyclon) observé qui est, lui, autour de 10 cm^{-1} . Les modes d'oscillation dans le plan de la cycloïde étant énergétiquement moins coûteux que les modes d'oscillations hors du plan, on s'attend à ce qu'à index égal, les pics ϕ_n soient de plus faible énergie que les pics ψ_n , ce qui est en contradiction avec l'énergie de ce mode (*). Il pourrait cependant être interprété comme l'excitation d'onde de spin de basse énergie due à la présence du canting ferromagnétique.

Les mesures Raman que nous avons effectuées sur les différents échantillons permettent donc de conclure à l'existence d'une cycloïde de spin incommensurable dans les films les moins contraints, à savoir ceux synthétisés sur DSO ($\varepsilon = -0.7\%$), GSO ($\varepsilon = -0.2\%$) et SSO ($\varepsilon = 0.4\%$). Dans les films plus contraints, que ce soit en compression (LSAT ($\varepsilon = -2.6\%$) ou STO ($\varepsilon = -1.7\%$)) ou en extension (NSO ($\varepsilon = 0.9\%$) ou PSO ($\varepsilon = 1.0\%$)), la signature d'une cycloïde incommensurable disparaît et nos spectres ne présentent plus que deux pics magnétiques, associés à un ordre antiferromagnétique canté, qui trouvent leur origine dans l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya et dont les énergies sont compatibles avec celles de la littérature.

4.2.3 Mesures Mössbauer

Suite à nos mesures Raman, des mesures de spectroscopie Mössbauer d'électrons de conversion (CEMS) ont été effectuées sur les mêmes échantillons, par le groupe de Jean Juraszek de l'université de Rouen. Elles apportent une confirmation de nos données Raman

et permettent, de plus, de déterminer les orientations des moments magnétiques des atomes de Fer.

Brève présentation de la technique

Cette technique de spectroscopie est basée sur les électrons de conversion issus des désintégrations radioactives des noyaux de ^{57}Fe présents dans les échantillons (notons qu'à cet effet, les films de BiFeO_3 ont été enrichis en Fer 57 à hauteur de 47%). Les échantillons sont bombardés par des photons γ issus des désintégrations des noyaux d'une source radioactive (ici de ^{57}Co) et leur absorption par l'échantillon-cible permet de sonder les interactions hyperfines des noyaux de ^{57}Fe avec leur environnement électronique. La source radioactive de ^{57}Co est successivement rapprochée puis éloignée de l'échantillon, ce qui décale les fréquences des photons γ vers le bleu et vers le rouge respectivement et permet de sonder une petite fenêtre spectrale autour de l'énergie intrinsèque de ces photons. Les spectres d'absorption obtenus fournissent des informations sur la densité électronique autour des noyaux de ^{57}Fe (à travers ce qu'on appelle le déplacement isomérique), sur un éventuel gradient de champ électrique (à travers le couplage quadrupolaire) et sur l'environnement magnétique des noyaux de ^{57}Fe (grâce à une levée de dégénérescence Zeeman). Les spectres obtenus présentent 6 raies d'absorption en fonction de la vitesse de la source radioactive (c'est à dire en fonction de l'énergie des γ absorbés) dues au splitting des raies hyperfines des ^{57}Fe résultant de l'interaction entre les noyaux et leur environnement magnétique.

La modulation cycloïdale de l'ordre magnétique dans BiFeO_3 se traduit par une rotation progressive des moments magnétiques des ions Fe^{3+} dans le plan défini par la direction de propagation de la cycloïde et la polarisation ferroélectrique, plan indiqué en rose dans mes figures. Nous supposons que la direction de la polarisation ferroélectrique (direction [111] dans les monocristaux) qui est un axe de haute symétrie du cristal, correspond à l'axe principal du tenseur de gradient de champ électrique (T_{GCE}). Une telle rotation des moments magnétiques dans un plan contenant l'axe principal de ce tenseur conduit à un élargissement asymétrique des raies des spectres Mössbauer dans les échantillons polycristalins de BiFeO_3 . Dans le cas des monocristaux, le rapport d'intensité entre les raies d'absorption 2 et 3 (ou 4 et 5) du sextuplet magnétique, R_{23} (ou R_{45}), dépend également de l'orientation du plan de la cycloïde par rapport à la direction d'incidence des photons γ (c'est visible en particulier sur les spectres schématisés de la Figure 4.16).

Dans les mesures du groupe de Jean Juraszek que je présente ici, les photons γ , d'une énergie de 14.4 keV, arrivent sur les films selon la direction [00-1], perpendiculairement à leur surface (comme schématisé en Figure 4.16). Le détail des conditions expérimentales est donné dans la partie "Methods" de notre article [Sando, 2013] ainsi que dans les Supplementary Materials.

Résultats

Les spectres Mössbauer obtenus à 295 K sur les sept échantillons mesurés précédemment en Raman sont présentés en Figure 4.17. Ils présentent tous les 6 raies magnétiques hyper-

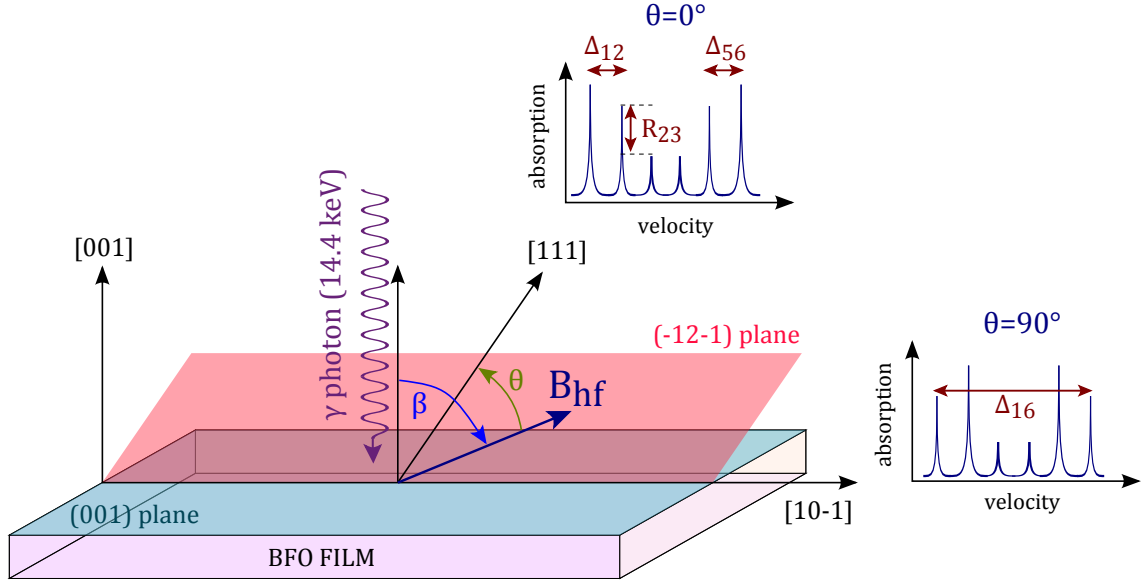


FIGURE 4.16 – Configuration expérimentale des mesures Mössbauer. Les axes indiqués sont ceux de la représentation pseudo-cubique ainsi que les plans en bleu (001) et en rose (-101) qui sont les mêmes que précédemment. Les angles θ et β sont les angles formés par le champ B_{hf} hyperfin et la direction [111] de la polarisation ferroélectrique et la normale [001] respectivement. Des spectres caractéristiques dans les cas où $\theta=0^\circ$ et où $\theta=90^\circ$ sont montrés dans les directions associées.

finies, issues de l'interaction entre les noyaux de ^{57}Fe avec leur environnement magnétique, avec un déplacement isomérique¹² de 0.37 mm.s^{-1} ce qui est caractéristique d'une coordination octaédrale des ions Fe^{3+} . On observe des spectres presque parfaitement symétriques pour les films synthétisés sur LSAT, STO, NSO et PSO (Fig. 4.17a, 4.17.b, 4.17.f et 4.17.g), c'est à dire pour les films fortement contraints, tandis qu'une asymétrie, notamment au niveau de la largeur spectrale des raies, est visible dans les spectres mesurés dans les films faiblement contraints, c'est à dire, ceux synthétisés sur DSO, GSO et SSO (Fig. 4.17.c, 4.17.d et 4.17.e).

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'asymétrie de la largeur spectrale des raies dans les spectres Mössbauer est due à la rotation des moments magnétiques dans un plan. Par conséquent, dans BiFeO_3 , cette asymétrie est une preuve expérimentale de l'existence de la modulation cycloïdale des spins portés par les ions Fe^{3+} (voir la référence [Lebeugle, 2007] pour plus de détails). Ces mesures CEMS confirment donc l'existence de la cycloïde dans les films faiblement contraints (DSO, GSO, SSO) et sa disparition à plus hautes contraintes (LSAT, STO, NSO, PSO), ce qui est en accord avec le scénario basé sur nos mesures Raman.

Afin d'obtenir le maximum d'information sur l'orientation des moments magnétiques

12. Ce déplacement isomérique se voit sur les spectres comme le décalage du milieu entre les deux raies 3 et 4 des spectres par rapport au point de vitesse nulle (qui correspond à l'énergie exacte des photons γ incidents (soit 14.4 keV ici)).

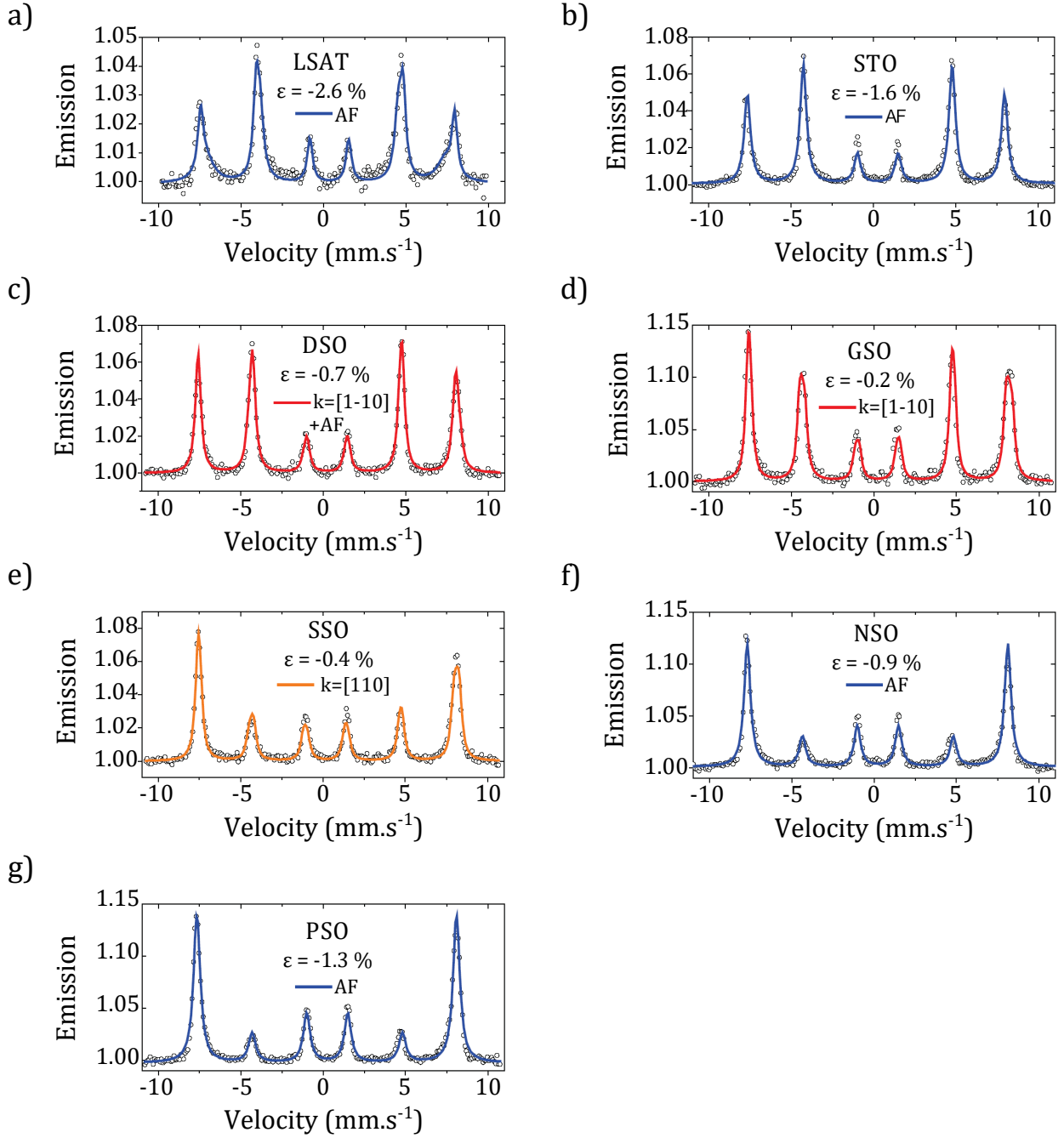


FIGURE 4.17 – Spectres Mössbauer obtenus sur les différents échantillons. Le substrat correspondant à l'échantillon est indiqué en haut de chaque graphe ainsi que la contrainte correspondante ϵ . Les cercles correspondent aux données expérimentales, les courbes de couleurs à l'ajustement optimal qui en a été fait. Sont tracés en bleu les ajustements correspondant à un ordre antiferromagnétique homogène, en rouge les ajustements correspondant à une cycloïde de spin de type 1, c'est à dire se propageant selon $q = [1-10]$ et en jaune l'ajustement correspondant à la cycloïde de type 2 se propageant selon la direction $[110]$.

dans les différents échantillons, les raies d'absorption Mössbauer ont été ajustées à l'aide de simulations numériques. Les lignes rouges des Figures 4.17.c (DSO) et 4.17.d (GSO) correspondent aux ajustements des spectres avec un modèle basé sur la cycloïde observée dans le bulk. C'est à dire basé sur une rotation des spins dans le plan défini par la direction de propagation [1-10] et par la direction de la polarisation électrique (selon [111] dans le bulk et proche de [111] dans les films faiblement contraints comme rapporté dans la référence [Daumont, 2012]). Notons au passage, que comme les photons γ arrivent sous incidence normale, selon l'axe [001], les différents domaines équivalents par rotations de 90° par rapport à la normale sont sondés de manière équivalente. La Figure 4.17.d montre que pour GSO l'ajustement du spectre avec ce modèle est satisfaisant ce qui confirme l'existence d'une cycloïde proche de celle observée dans le bulk dans les films avec des contraintes épitaxiales faibles. Pour DSO en revanche, des données CEMS ne sont pas parfaitement reproduites par un modèle de cycloïde harmonique du même type que dans le bulk.

La Figure 4.18 montre différents ajustements du spectre Mössbauer obtenu sur l'échantillon DSO. Dans la Figure 4.18.a, l'ajustement est obtenu à partir du modèle de cycloïde harmonique du bulk (qu'on notera pour la suite "cycloïde de type 1") se propageant selon la direction [1-10]. L'asymétrie des données expérimentales est bien reproduite mais l'intensité modélisée des raies n° 2 et 5 n'est pas en très bon accord avec les données, ce qui est particulièrement visible en observant les résidus du fit. La valeur absolue Δ de ces résidus, c'est à dire de la différence en chaque point entre l'ajustement et les données, est utilisée pour caractériser la qualité de l'ajustement. Pour la Figure 4.18.a, la cycloïde harmonique donne une valeur de $\Delta = 63.10^{-3}$. L'ajustement est légèrement amélioré ($\Delta = 62.10^{-3}$) lorsqu'une anharmonicité de la cycloïde ($m = 0.95$) est introduite (Fig. 4.18.b). Cependant, cela ne suffit pas à reproduire les intensités des raies 2 et 5 du spectre. C'est en considérant une superposition entre la cycloïde anharmonique du second modèle et un ordre antiferromagnétique canté que l'on arrive à ajuster au mieux les données Mössbauer expérimentales sur l'échantillon DSO. La différence résiduelle est de $\Delta = 40.10^{-3}$ avec un modèle superposant la cycloïde anharmonique à 30% et un antiferromagnétique canté à 70% (Fig. 4.18.c). Cela indique que l'ordre magnétique du film de BiFeO_3 synthétisé sur DSO est un mélange entre une cycloïde et un état homogène canté. Ce résultat est en accord avec les résultats Raman sur le même échantillon où un pic supplémentaire (*) lié au canting est observé (Fig. 4.14.a).

Pour l'échantillon synthétisé sur SSO, les données Mössbauer ne peuvent être reproduites par un modèle conventionnel de cycloïde (comme on le voit en Figure 4.19.a où $\Delta = 85.10^{-3}$). Le spectre est cependant clairement assymétrique (il suffit pour s'en convaincre de regarder les raies 1 et 6), ce qui exclut un ordre antiferromagnétique canté simple. La Figure 4.19.b montre un ajustement par une cycloïde du même type (et de même longueur d'onde) que celle du bulk mais se propageant dans la direction [10-1]. Ce fit est meilleur que le précédent avec une différence résiduelle avec les données expérimentales de $\Delta = 45.10^{-3}$. Un ajustement d'encore meilleure qualité est obtenu avec un modèle de cycloïde dont la période est multipliée par 1.22 par rapport à celle des monocristaux (on appellera ce type de cycloïde "cycloïde de type 2") et se propageant selon la direction [110] (Fig. 4.19.c). Il semble donc que la structure magnétique cycloïdale soit modifiée dans l'échantillon SSO (c'est à dire à basses contraintes

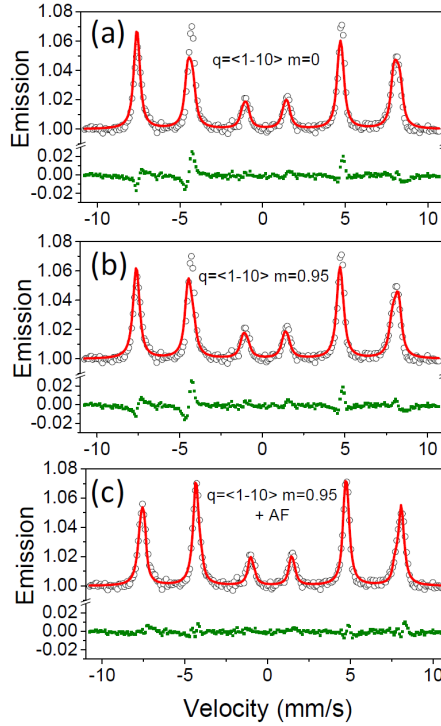


FIGURE 4.18 – Données CEMS et ajustements théoriques pour l'échantillon synthétisé sur SSO. Les données sont ajustées avec un modèle basé sur une cycloïde harmonique de type 1 (comme celle existant dans les monocristaux) **(a)**, une cycloïde de type 1 mais avec une anharmonicité **(b)** et une combinaison d'une cycloïde anharmonique de type 1 (30%) et d'un ordre antiferromagnétique pseudo-collinéaire (70%) **(c)**. Les résidus (différences entre l'ajustement et les données) sont tracés en vert.

extensives), ce qui montre que la contrainte épitaxiale peut non seulement faire disparaître la cycloïde lorsqu'elle est trop importante mais peut également en modifier la nature.

Penchons-nous maintenant sur les données obtenues à plus hautes contraintes, où les spectres sont symétriques et où la modulation cycloïdale de l'ordre magnétique a disparu au profit d'un ordre homogène. Le rapport relatif d'intensité entre les différentes raies des spectres nous donne des informations sur l'orientation moyenne des moments magnétiques. Le rapport R_{23} entre la seconde (ou cinquième) et troisième (ou quatrième) raie du sextuplet magnétique est donné par :

$$R_{23} = \frac{4 \cdot \sin^2 \beta}{1 + \cos^2 \beta}$$

En incidence normale, $R_{23}=4$ pour des spins orientés dans le plan de l'échantillon et $R_{23}=0$ pour des spins orientés perpendiculairement. A hautes contraintes compressive, pour les échantillons LSAT et STO (Fig. 4.17.a et 4.17.b), R_{23} est proche de 4 et par conséquent, les spins des atomes de fer sont contenus dans le plan (001).

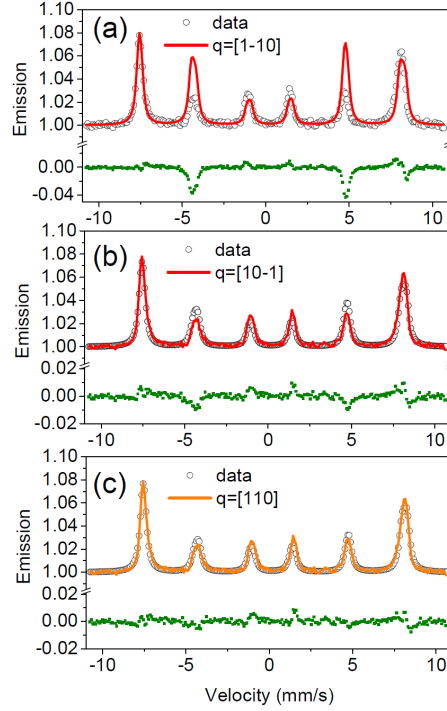


FIGURE 4.19 – Données CEMS et ajustements théoriques pour l'échantillon synthétisé sur DSO. Les données sont fittés avec un modèle basé sur une cycloïde harmonique de type 1 (équivalente à celle existant dans les monocristaux) (a), une cycloïde se propageant selon la direction $[10-1]$ (b) et une cycloïde de type 2 se propageant selon la direction $[110]$ (c). Les résidus (différences entre l'ajustement et les données) sont tracés en vert.

Pour les hautes contraintes en extensions, c'est à dire pour les échantillons NSO et PSO (Figures 4.17.f et 4.17.g), ce rapport diminue fortement ($R_{23} \simeq 0.73$) ce qui correspond à des spins proches de la normale au plan (001). Ces quatre spectres peuvent, en conséquence, être ajustés par des modèles où les moments des ions Fe^{3+} sont ordonnés antiferromagnétiquement et pointent respectivement à des angles $\beta = 90^\circ$ (pour les hautes contraintes extensives) et $\beta = 35^\circ$ (pour les hautes contraintes compressives) par rapport à la normale des films (voir les ajustements en bleu Figure 4.17).

4.2.4 Description théorique

Afin d'éclairer nos mesures Raman et Mössbauer et déterminer les paramètres responsables de l'influence de la contrainte épitaxiale sur l'ordre magnétique des films minces de BiFeO_3 , nous avons travaillé en collaboration avec deux équipes théoriciennes : l'équipe de Laurent Bellaïche du Computational Condensed Matter Physics group de l'Université d'Arkansas pour les calculs de Hamiltonien effectif et celle d'Anatoly K. Zvezdin pour les calculs de type Ginzburg-Landau. Je vais donc détailler brièvement ces deux approches théoriques

et la compréhension qu'elles apportent à l'étude du magnétisme sous contrainte dans nos films minces de BiFeO₃ dans les paragraphes qui suivent.

Calculs de Ginsburg-Landau

Dans les travaux d'Anatoly K. Zvezdin et de ses collègues, la composante magnétique de l'énergie libre des films s'exprime comme la somme des termes suivants :

$$F = F_{exch} + F_{ME} + F_{an} + F_{M_{elast}} \quad (4.7)$$

où

$$F_{exch} = A \sum_{i=x,y,z} (\nabla L_i)^2 = A((\nabla \theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla \phi)^2) \quad (4.8)$$

correspond à l'énergie d'échange antiferromagnétique inhomogène, A étant la constante d'échange ou constante de raideur de spin. Les angles (θ, ϕ) correspondent à l'angle polaire et l'angle azimutal du vecteur antiferromagnétique $L = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ exprimé dans un système de coordonnées sphériques dont l'axe polaire z' est aligné avec l'axe de symétrie principal de la structure monocristalline : l'axe [111] du pseudo-cube. Dans ce système de coordonnées, l'axe azimutal est aligné sur la direction [-1-12] du pseudo-cube. Le second terme de l'énergie libre est le terme magnétoélectrique inhomogène (ou terme d'interaction flexomagnétoélectrique), qui est le même que décrit en équation (4.4) pour le composé massif¹³ :

$$\begin{aligned} F_{ME} &= -\gamma \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L} (\nabla \cdot \mathbf{L}) + (\mathbf{L} \nabla) \mathbf{L}] \\ &= -\gamma (\nabla_x \theta \cos \phi + \nabla_y \theta \sin \phi - \cos \theta \sin \theta (\sin \phi \nabla_x \phi - \cos \phi \nabla_y \phi)) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Ce terme est proportionnel aux dérivées spatiales¹⁴ du paramètre d'ordre magnétique L responsable de l'ordre cycloïdal des spins.

Le troisième terme est le terme d'anisotropie magnétique correspondant aux monocristaux et d'axe principal [111] :

$$F_{an} = -K_{eff} \cos^2 \theta \quad (4.10)$$

13. Pour faciliter la navigation du lecteur entre cette thèse et notre article [Sando, 2013], j'ai repris les mêmes notations que dans l'article pour les développements théoriques. Les notations des coefficients diffèrent donc de ceux donnés plus haut en section 4.1.1.

14. Notons, au passage que ces dérivées spatiales sont exprimée dans la base (x', y', z') définie plus haut.

où K_{eff} est la constante d'anisotropie effective qui inclut les contributions provenant de l'anisotropie uniaxiale et de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya.

Le dernier terme, enfin, est un terme magnétoélastique prenant en compte l'effet de la contrainte épitaxiale sur le magnétisme :

$$F_{ME_{elast}} = -U.(\mathbf{L}.\mathbf{n})^2 = -U.(\sin\theta_n.\sin\theta\cos\phi + \cos\theta_n.\cos\theta)^2 \quad (4.11)$$

où U correspond à l'énergie magnétoélastique, θ_n correspond à l'angle formé par l'axe polaire [111] et la normale au film [001] (en notations pseudo-cubiques), soit $\mathbf{n} = (\sin\theta_n, 0, \cos\theta_n)$ dans les coordonnées sphériques choisies plus haut.

La minimisation de l'énergie libre par les méthodes d'Euler-Lagrange donne deux équations différentielles magnétiques, qui sont données dans les Supplementary Materials de notre article [Sando, 2013] et que je ne détaillerai pas ici. Deux types de cycloïdes de spin sont solutions :

- La première, appelée cycloïde de "type 1", correspond à une cycloïde harmonique de même longueur d'onde que celle présente dans BiFeO₃ massif ($\lambda=62$ nm) qui se propage dans la direction [1-10]. Pour cette cycloïde l'orientation du paramètre d'ordre antiferromagnétique est donnée par $\theta = q_0.y$ (avec y selon l'axe [010] du pseudo-cube) et $\phi = \frac{\pi}{2}$. Pour obtenir cette solution, seulement les deux premiers termes de l'énergie libre F_{exch} et F_{ME} sont nécessaires.
- La seconde, appelée cycloïde de "type 2", correspond à une cycloïde dont la période est augmentée de $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \simeq 1.22$, soit $\lambda_2 = 1.22 \lambda$, et se propageant selon la direction [110] du pseudo-cube. L'orientation du vecteur de Néel L est ici décrite par $\theta = \sqrt{3}.q_0. \left(\frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}} \right)$ (dans les axes pseudocubiques) et $\phi = 0$. Cette solution est obtenue en ajoutant les deux termes d'anisotropie des équations (4.10) et (4.11) aux termes précédents.

Dans les monocristaux, la seconde cycloïde est également solution mais est énergétiquement défavorable, tandis qu'elle peut être stabilisée dans les films, comme nous l'avons vu avec les ajustements des données Mössbauer sur l'échantillon SSO.

Les équations d'Euler-Lagrange produisent également des solutions correspondant à des ordres antiferromagnétiques homogènes (dans ces cas là, les deux premiers termes de l'énergie libre, F_{exch} et F_{ME} sont annulés) :

- Les contraintes compressives induisent un plan d'aimantation facile : $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\phi = \frac{\pi}{2}$, ce qui correspond à un vecteur de Néel antiferromagnétique le long de l'axe [110] du pseudo-cube.
- Pour les contraintes épitaxiales en extension, l'état antiferromagnétique homogène résultant provient de la compétition entre les deux termes d'énergie libre d'anisotropie F_{an} et $F_{ME_{elast}}$. Le vecteur de Néel est déterminé par $\phi = 0$ et $\theta = \theta_0$, ce qui correspond à des spins formant un angle $\beta = \theta_n - \theta_0$ avec la normale (ie l'axe [001]). A très hautes

contraintes cet angle β tend vers 0 et les spins tendent à être parallèles à l'axe [001] du pseudo-cube.

Les énergies associées à ces différents états (cycloïde de type 1, cycloïde de type 2, états antiferromagnétiques homogènes avec les spin orientés selon les directions [110] ou [011] respectivement) ont été calculées et sont tracées en Figure 4.20. Les expressions théoriques de ces énergies et le détail de ces calculs est présenté dans les Supplementary Materials de notre article [Sando, 2013].

Simulations numériques à partir d'un hamiltonien effectif

Une autre approche théorique du problème a été menée en parallèle en utilisant des calculs basés sur un Hamiltonien effectif récemment développé par le groupe de Laurent Bellaïche de l'Université d'Arkansas. Cet outil atomistique est capable de reproduire la cycloïde magnétique de BiFeO_3 massif ainsi que certaines de ses caractéristiques les plus subtiles comme le plan de rotation des spins ou les ondes de densité de spin résultant du canting des dipôles magnétiques hors du plan cycloïdal. L'originalité du Hamiltonien effectif utilisé et dont le détail est donné dans la référence [Rahmedov, 2012] réside dans l'emploi d'un terme d'interaction basé sur les super-courants de spins (notion développée en référence [Katsura, 2005]) correspondant à un terme d'interaction de type Dzyaloshinskii-Moriya.

Nos films minces de BiFeO_3 ont été modélisés par des matrices de $18 \times 18 \times 18$ mailles élémentaires (comme effectué précédemment dans la référence [Daumont, 2012]). L'énergie interne associée à ce Hamiltonien effectif est utilisée dans des simulations de type Monte-Carlo pour prédire leurs propriétés magnétiques à température finie. Ces simulations ont permis de retrouver les différentes phases magnétiques en fonction de la contrainte que j'ai présentées précédemment et de déterminer leurs régions de stabilité (en ajustant les paramètres du Hamiltonien effectif) :

- Pour de faibles contraintes compressives, cette approche prédit comme état fondamental magnétique une cycloïde similaire à celle du composé massif, se propageant selon la direction [1-10], avec une polarisation ferroélectrique proche de la direction [111]. La zone de stabilité d'une telle cycloïde est prédite entre -0.1% et -0.5% de désaccord de paramètre de maille entre le substrat et le film. Ce résultat est en accord avec nos résultats expérimentaux : les échantillons GSO et DSO sont en effet dans cette plage de contraintes.
- Pour une contrainte extensive comprise entre 0.28% et 0.37% de désaccord, les simulations prédisent que cette cycloïde devient énergétiquement défavorable par rapport à un second type de cycloïde. Cette nouvelle cycloïde se propage dans le plan (001) du film, parallèlement à la direction [110], comme déduit des résultats expérimentaux (sur l'échantillon SSO) développés plus haut et comme prédit par les calculs d'énergie libre.
- Toujours en accord avec les calculs de Ginzburg-Landau, les simulations donnent comme état fondamental un état antiferromagnétique (légèrement canté) pour un désaccord de paramètre de maille en dessous de -1.6% en compression et au dessus de 0.4% en extension.

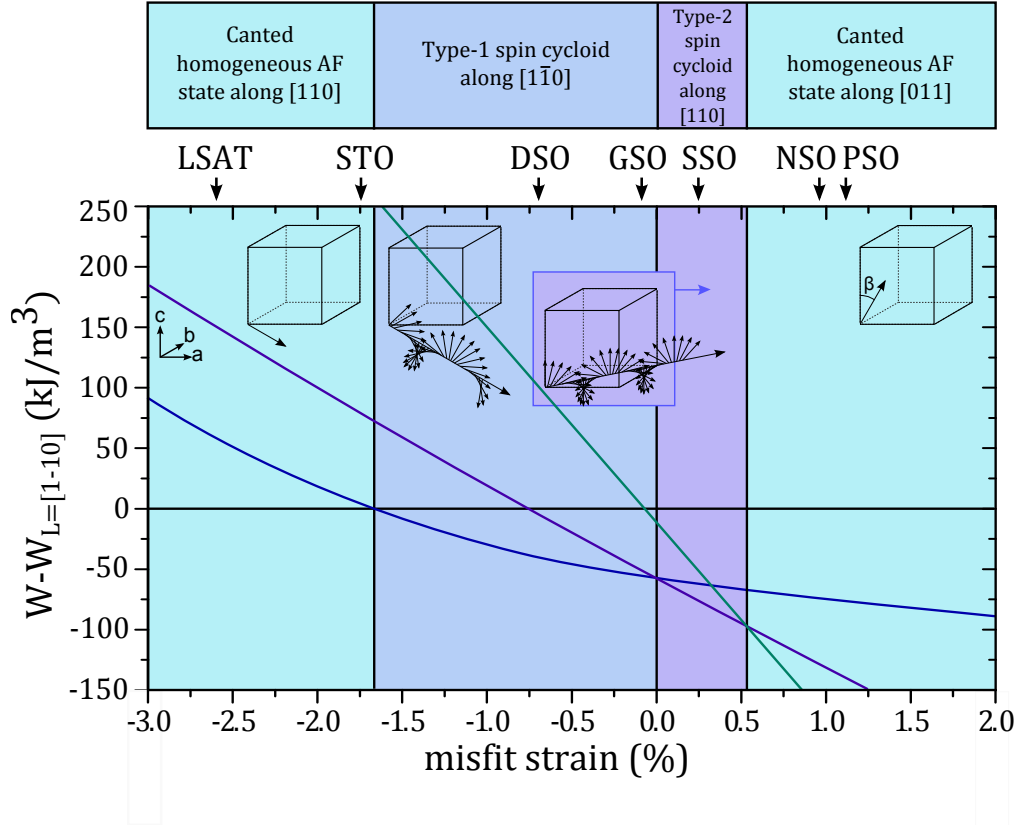


FIGURE 4.20 – Diagramme de phase magnétique des films minces de BFO sous contrainte épitaxiale. Les énergies, calculées théoriquement, des quatre états fondamentaux magnétiques possibles sont reportées en fonction du désaccord de paramètre de maille par rapport au bulk (en pourcentage). Les domaines de stabilité des trois états magnétiques sont indiqués par leur couleur : en vert, les ordres antiferromagnétiques homogènes stables à hautes contraintes, en bleu, la cycloïde de type 1, stable à faibles contraintes en extension, en violet, la cycloïde de type 2 qui est stable pour les faibles contraintes compressives. Les différents échantillons, repérés à l'aide du nom du substrat associé, sont indiqués en haut du diagramme. Les schémas des ordres magnétiques ainsi que l'orientation du vecteur antiferromagnétique à hautes contraintes et des direction de propagation des cycloïdes sont insérés en arrière plan.

Notons que l'ajustement choisi pour les paramètres du Hamiltonien effectif permet de reproduire nos mesures avec un excellent accord ainsi que les zones d'existence des phases magnétiques prédites par les calculs d'énergie libre. Comme on le voit en Figure 4.20, les zones de couleur, qui correspondent aux régions d'existence des différentes phases prédites par les simulations de Hamiltonien effectif, correspondent aux zones du diagramme où les différentes énergies libres sont minimales.

Ces deux approches théoriques permettent de prédire le diagramme de phase magnétique des films minces de ferrite de bismuth sous contrainte épitaxiale (Fig. 4.20) en parfait accord avec les résultats expérimentaux issus de nos mesures Raman et des mesures Mössbauer.

4.3 Films minces sous champ magnétique

Afin de mieux comprendre la structure magnétique des films minces de BiFeO_3 , nous avons étudié l'effet d'un champ magnétique extérieur sur les excitations magnétiques observées en section 4.2.2. En particulier, je me suis intéressée à l'effet du champ magnétique sur les excitations magnétoélectriques, c'est à dire sur les modes magnoniques dus à l'ordre cycloïdal. J'ai étudié plus particulièrement les échantillons de BiFeO_3 synthétisés sur GSO et SSO, substrats où la cycloïde est présente à champ nul.

4.3.1 Mesures

Pour appliquer le champ magnétique sur les films, nous avons utilisé le cryostat Oxford Systems Spectromag avec la bobine supraconductrice, comme décrit au Chapitre 3. J'ai utilisé le même porte-échantillon et la même configuration à 45° que décrits en section 4.2.2 afin de minimiser le signal Raman parasite issu du substrat et de l'environnement. Le laser utilisé est un laser solide de longueur d'onde 532 nm filtré en fréquence grâce à un filtre Notch Optigrate et filtré en puissance pour n'avoir pas plus de 5 mW arrivant sur les échantillons. Comme précédemment, le spectromètre Jobin-Yvon T64000 est utilisé en configuration triple soustractive et la taille du spot laser sur les échantillons est d'environ 100 μm .

La Figure 4.21 montre les spectres Raman de basse énergie, mesurés à température ambiante sur les films de BiFeO_3 synthétisés sur GSO (Fig. 4.21.a) et SSO (Fig. 4.21.b), pour des valeurs croissantes du champ magnétique extérieur appliqué. On peut déjà remarquer qu'à champ nul, la signature de la cycloïde est présente dans les deux échantillons, comme dans les mesures présentées en section 4.2.2.

Dans l'échantillon synthétisé sur SSO, les pics multiples, indicateurs de l'existence de la modulation cycloïdale des spins des Fe^{3+} , disparaissent et laissent place à un unique pic P_{cant} lorsque l'intensité du champ magnétique extérieur appliqué atteint les 4 T. Nous interprétons cette disparition comme la signature de la destruction de la cycloïde à hauts champs magnétiques (≥ 4 T). La fréquence du pic P_{cant} qui demeure à la transition (11 cm^{-1}) est en accord avec la valeur du mode ϕ de l'état antiferromagnétique canté décrit précédemment.

Un phénomène similaire est observé sous champ dans l'échantillon synthétisé sur GSO. Comme le montrent les spectres de la Figure 4.21.a, les pics multiples, signature de l'ordre

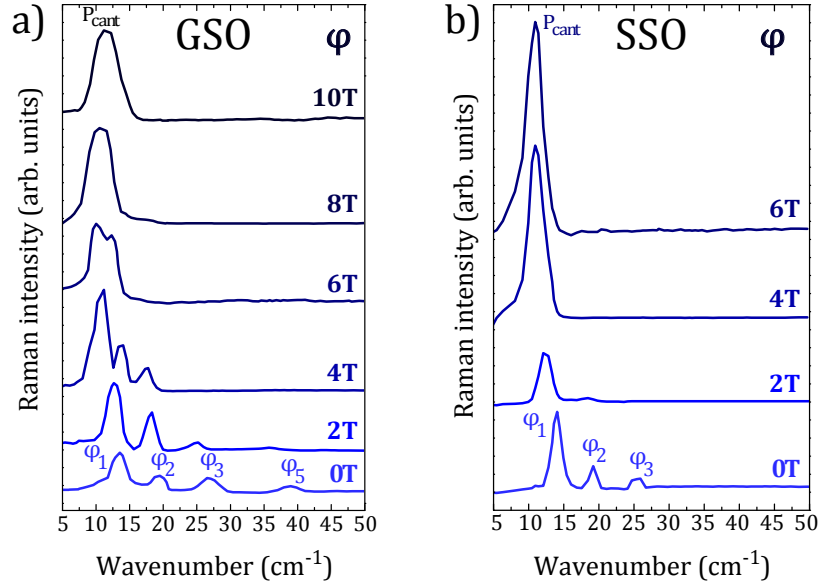


FIGURE 4.21 – Spectres Raman de basses énergies mesurés sur les échantillons GSO (a) et SSO (b) sous l’effet d’un champ magnétique appliqué le long de l’axe c du pseudo-cube. Ces spectres ont été mesurés en configuration de polarisations parallèles et les excitations visibles sont donc des modes cyclons (ϕ).

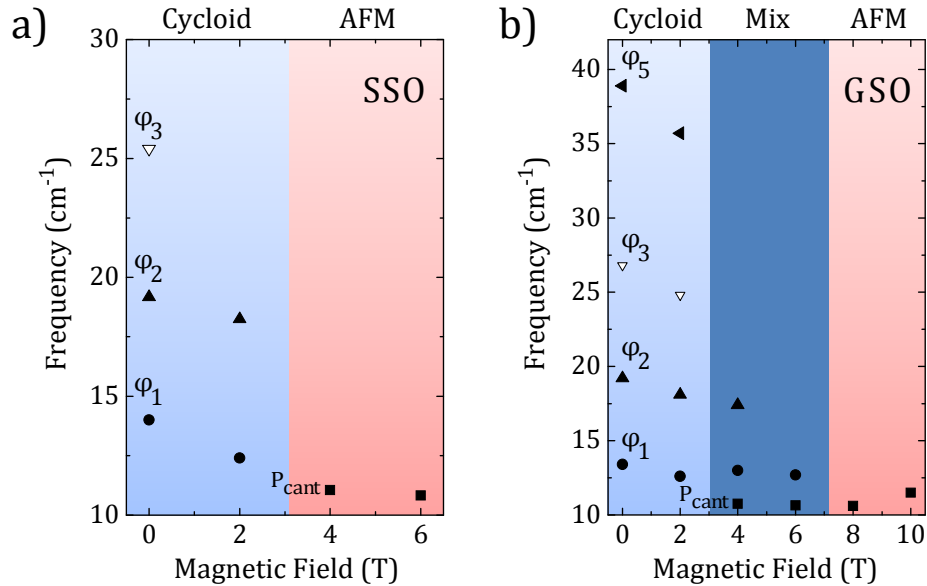


FIGURE 4.22 – Relevé des fréquences des pics magnétiques de basse énergie en fonction de l’intensité du champ magnétique appliqué, pour l’échantillon SSO (a) et l’échantillon GSO (b). Les spectres ont été mesurés en configuration de polarisations parallèles et les excitations reportées ici sont donc des modes cyclons (ϕ).

cycloïdal, disparaissent à 8 T. On remarque également l'apparition du pic P_{cant} à 11 cm^{-1} à partir de 4 T. Pour une meilleure visualisation de ce résultat, les énergies des pics magnétiques des spectres, obtenues par ajustement par des fonctions lorentziennes, ont été reportées en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué (Fig. 4.22). On observe, en Figure 4.22.a que l'apparition du pic P_{cant} à 11 cm^{-1} et la disparition de tous les modes ϕ ne coïncident pas et qu'il y a une zone, entre 4 et 8 T, de coexistence de la phase cycloïdale, caractérisée par les modes multiples ϕ_n et de la phase antiferromagnétique cantée caractérisée par le pic P_{cant} . Ce résultat montre que la cycloïde de spin est plus robuste dans le film synthétisé sur GSO, ce qui est cohérent avec le fait que ce soit également le substrat ayant le plus petit désaccord de maille avec BiFeO_3 (et donc que ce film soit le moins contraint de nos échantillons).

Il semble par ailleurs que l'effet du champ magnétique externe sur la cycloïde dans les films de BiFeO_3 soit analogue à celui de la contrainte épitaxiale. En augmentant le champ, on observe une transformation de l'ordre magnétique qui passe d'une modulation cycloïdale à un ordre antiferromagnétique homogène en passant par un état intermédiaire de coexistence des deux ordres. Notons que cette situation est analogue à celle rencontrée dans l'échantillon DSO avec la présence du pic (*) en Figure 4.14.a.

Comparons maintenant ces résultats obtenus dans les films avec ce qui se passe sous champ magnétique dans BiFeO_3 massif. Dans les monocristaux de BiFeO_3 , des transitions magnétiques similaires sont observées sous l'effet d'un champ magnétique externe. La référence [Ruet, 2004] rapporte l'observation de 3 phases magnétiques successives lorsque l'intensité du champ augmente. Jusqu'à 10 T la cycloïde "usuelle", abondamment décrite plus haut, est stable. Entre 10 et 18 T, la cycloïde existe toujours mais commence à être impactée par le champ et une augmentation croissante de l'anharmonicité est reportée, ainsi qu'un canting des spins hors du plan de la cycloïde. Au delà de 18 T, la cycloïde est détruite et une transition magnétique induite vers un ordre antiferromagnétique homogène est observée et calculée théoriquement. Une étude théorique des transitions magnétiques de BiFeO_3 sous champ, où l'influence de l'orientation du champ appliqué sur la valeur du champ critique est explorée, est également proposée en référence [Fishman, 2013a].

Outre la similitude des phases observées, il est intéressant de comparer les champs magnétiques critiques pour lesquels la cycloïde disparaît dans le bulk et dans nos couches minces. La Figure 4.23 montre un diagramme de phase magnétique sous champ en fonction de la contrainte dont les valeurs de champs magnétiques critiques¹⁵ sont extraites de nos mesures Raman sur les films et de la référence [Wardecki, 2008] pour le composé massif. On remarque que la cycloïde est beaucoup plus robuste sous champ dans BiFeO_3 massif et qu'elle est fragilisée dans les films sous l'effet de la contrainte épitaxiale. Comme on s'y attend, la cycloïde est de moins en moins robuste lorsque le désaccord de maille du substrat augmente. En effet, le champ magnétique critique nécessaire pour induire une transition vers un ordre an-

15. Les champs critiques qui Figurent sur ce diagramme correspondent aux valeurs du champ magnétique externe nécessaire pour détruire la cycloïde. Il serait bien sûr également intéressant de faire figurer sur ce diagramme les champs pour lesquels la coexistence des phases apparaît mais cela n'a pas été encore fait ici car nous attendons les résultats des calculs théoriques du groupe de A. K. Zvezdin.

tiferromagnétique homogène est de plus en plus faible à mesure que la contrainte épitaxiale augmente.

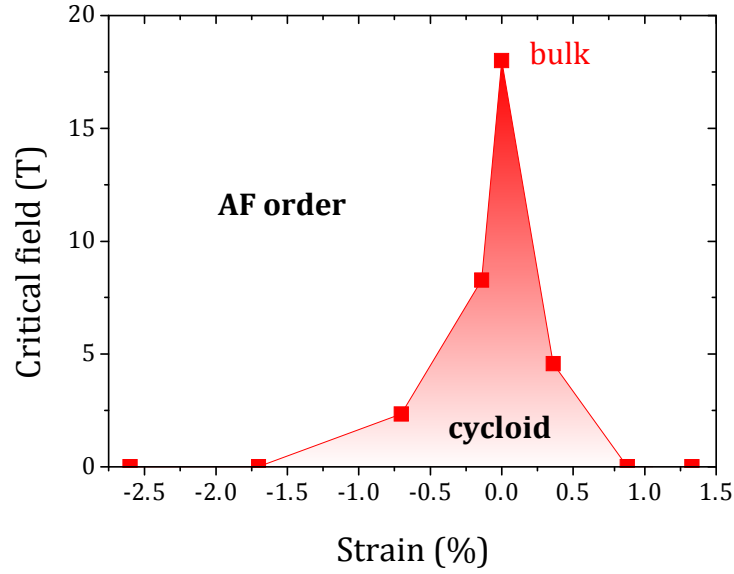


FIGURE 4.23 – Diagramme de phase magnétique sous champ obtenu à partir des valeurs du champ critique mesurées sur nos films et à partir de la référence [Wardecki, 2008].

4.3.2 Théorie

Le hamiltonien effectif précédemment utilisé pour déterminer le diagramme de phase du magnétisme sous contrainte épitaxiale de la Figure 4.20 prédit également la transformation de l'ordre cycloïdal de spin en une structure de spins cantée, possédant un important moment antiferromagnétique de type-G et une faible aimantation perpendiculaire, pour un champ magnétique extérieur de 7 T [Rahmedov, 2012]. Cette valeur dépend de paramètres théoriques ajustables et peut être comprise entre 0 et 20 T, ce qui semble cohérent avec nos mesures.

Une collaboration avec Anatoly K. Zvezdin et son équipe est en cours pour prédire théoriquement nos résultats expérimentaux, et en particulier le diagramme de phase expérimental de la Figure 4.23, à l'aide de calculs d'énergie libre de Ginzburg-Landau.

4.4 Monocristaux de BiFeO_3 sous pression hydrostatique : effets sur la structure et le magnétisme

Comme nous l'avons vu pour les couches minces, la contrainte est un outil d'exploration des diagrammes de phases des matériaux. Elle peut permettre une meilleure compréhension des différents couplages, et en particulier dans les matériaux multiferroïques, des différents couplages entre les ordres ferroélectrique, magnétique et ferroélastique. Pour parfaire l'étude de la contrainte et de son effet sur le magnétisme dans la ferrite de bismuth, nous nous sommes penchés sur le composé massif et avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur des échantillons monocristallins de BiFeO_3 . Ces travaux ont, là aussi, donné lieu à une collaboration avec plusieurs groupes théoriques : l'équipe de Laurent Bellaïche du Computational Condensed Matter Physics group de l'Université d'Arkansas, comme précédemment, pour les calculs de Hamiltonien effectif, et celle de Rogério de Sousa, du groupe de théorie de matière condensée de l'Université de Victoria, pour des calculs d'énergie libre de Ginzburg-Landau.

4.4.1 Etat de l'art du composé BiFeO_3 massif sous pression

Revenons brièvement sur la littérature concernant l'étude de BiFeO_3 massif sous pression. Plusieurs études expérimentales de BiFeO_3 sous pression ont été menées cette dernière décennie : des mesures ont été faites sur poudre ou échantillons polycristallins par diffraction de neutrons [Kozlenko, 2011], par diffraction de rayons X [Gavriliuk, 2008, Belik, 2009, Zhu, 2010, Guennou, 2011b] et par spectroscopie optique [Gavriliuk, 2007]. Les mesures sur monocristaux sont plus rares mais des mesures de diffraction X [Guennou, 2011a, Haumont, 2009], des mesures optiques de spectroscopie Raman [Haumont, 2006, Guennou, 2011b] et de spectroscopie synchrotron dans l'infrarouge lointain [Haumont, 2009] sur échantillons monocristallins ont été rapportées.

Toutes ces mesures s'intéressent exclusivement à l'étude de la structure de BiFeO_3 et rapportent l'existence de transitions structurales sous pression. La Figure 4.24 présente un résumé non-exhaustif des différentes phases structurales identifiées dans plusieurs des références citées plus haut. Toutes ces références s'accordent sur la disparition de la phase structurale rhomboédrique (de groupe d'espace $R3c$) entre 3 et 4 GPa et sur l'apparition d'une phase orthorhombique centrosymétrique de groupe d'espace $Pnma$ au delà de 10 GPa. Entre ces deux phases, une ou plusieurs phases orthorhombiques, mettant en jeu des déplacements complexes de la structure des ions oxygènes, sont observées. La diversité de ces résultats peut s'expliquer par la difficulté technique des mesures sous pression, en particulier pour avoir une bonne hydrostaticité et par la complexité de synthèse d'échantillons de haute qualité, en particulier monocristallins.

L'étude la plus récente, réalisée par Guennou *et al.* montre très clairement l'existence de trois phases orthorhombiques, qu'ils nomment O1, O2 et O3, entre les deux phases $R3c$ et $Pnma$ [Guennou, 2011b]. La Figure 4.25 montre les spectres de diffraction X et de diffusion

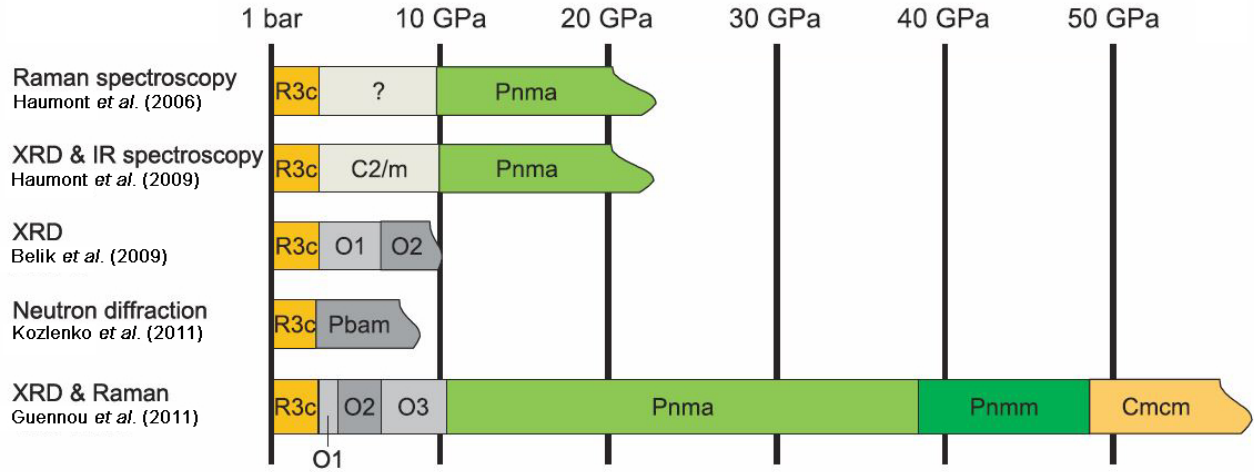


FIGURE 4.24 – Schéma comparatif, extrait de la référence [Guenneau, 2011b], des différentes phases structurales de BiFeO_3 observées sous pression dans la littérature.

Raman entre 0 et 12 GPa, les spectres de chaque phase sont représentés de différentes couleurs. La nature précise des groupes d'espace de ces phases demeure sujet à discussions.

La transition vers la phase Pnma à haute pression a été reproduite théoriquement par calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) dans la référence [Ravindran, 2006], mais la pression prédite pour la disparition de la phase R3c est très élevée (13 GPa) par rapport aux résultats expérimentaux (autour de 3 GPa) et aucune des phases orthorhombiques n'a encore été reproduite théoriquement à ce jour.

Concernant les propriétés magnétiques, la référence [Feng, 2010] prédit, par des calculs *ab-initio*, une transition antiferromagnétique-ferromagnétique à 9-10 GPa et une anomalie magnétique à 12 GPa. En revanche, aucune des études expérimentales précédentes n'a suivi l'évolution de l'ordre magnétique sous pression. Les résultats que je présente par la suite, où nous avons suivi simultanément sous pression les excitations du réseau (et donc l'évolution des phases structurales) et les excitations magnétiques de très basses énergie sont donc une première dans BiFeO_3 .

4.4.2 Préparation et caractérisation des échantillons, détails expérimentaux

Les monocristaux que nous avons préparés pour la pression nous ont été fournis par Dorothée Colson, du CEA Saclay. Ils ont été synthétisés par flux à partir de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cf. [Lebeugle, 2007]) et les monocristaux que nous avons préparés avaient initialement des tailles de l'ordre du mm. Ces monocristaux, monodomaines, ont ensuite été découpés délicatement au micro-scalpel pour être de taille adéquate afin d'être insérés dans la chambre de pression. Les échantillons étant très sensibles aux contraintes, cette étape de découpe est très délicate : en effet, plusieurs domaines ferroélastiques (et donc plusieurs domaines ferroélectriques) sont

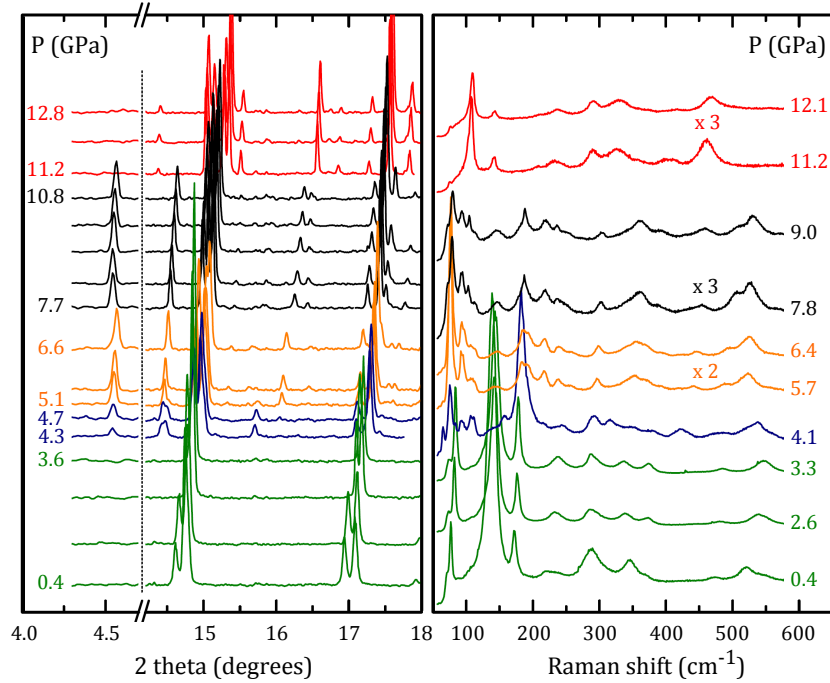


FIGURE 4.25 – Spectres de diffraction X (à gauche) et spectres Raman (à droite), reproduits de la référence [Guennou, 2011b]. Trois phases orthorhombiques complexes (en bleu, jaune et noir) sont observées entre les phases R3c (en vert) et Pnma (en rouge)

susceptibles d'apparaître si les échantillons ont été manipulés sans précautions.

Plusieurs échantillons ont ainsi été préparés puis caractérisés à pression nulle. Afin de s'assurer qu'ils étaient bien monodomaines et d'exclure les échantillons qui auraient été contraints lors de la découpe, j'ai mesuré les échantillons candidats en plusieurs points de leur surface (au minimum 5 points par échantillons, ce qui, sachant que les échantillons ne dépassent pas les 100 μm dans leur plus grande longueur et que la taille du spot laser est d'environ 15 μm , couvre une partie conséquente de la surface¹⁶).

Pour rendre compte de l'importance cruciale de l'étape de préparation de nos échantillons et de la sensibilité aux contraintes, j'ai reporté en Figures 4.27 et 4.26 des spectres de caractérisation effectués sur deux échantillons monocristallins de BiFeO_3 , l'un étant homogène et utilisable pour nos mesures (Fig. 4.27), l'autre ayant été contraint lors de la découpe (Fig. 4.26). On remarque en Figure 4.26.a que les excitations de basses énergies de l'échantillon contraint lors de la préparation n'ont plus les mêmes énergies en fonction de l'endroit de l'échantillon où est effectuée la mesure, rendant ainsi l'échantillon inutilisable (car les mesures ne seraient pas reproductibles). Deux échantillons dont les spectres Raman étaient reproductibles en différents points de leur surface (comme en Figure 4.27) ont ainsi été sectionnés pour nos mesures.

16. Pour un échantillon triangulaire dont la grande diagonale mesure 100 μm , ces mesures de caractérisation en 5 points permettent de couvrir environ la moitié de la surface (1125/2460)

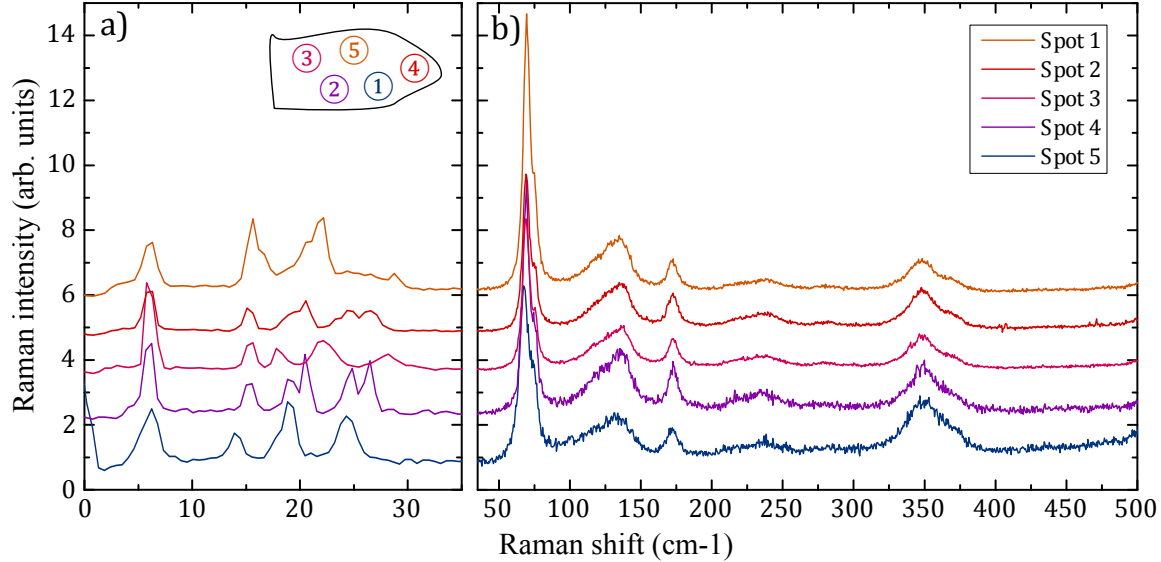


FIGURE 4.26 – Spectres Raman de caractérisation d'un échantillon monocristallin de BiFeO_3 ayant été contraint lors de la préparation. On remarque que si les excitations du réseau (b) sont similaires, les excitations de basse énergies sont en revanche très affectées (a). Un schéma de l'échantillon, sur lequel chacun des points de mesures est placé, figure en haut de la partie (a).

La Figure 4.28 montre l'un de ces échantillons de BiFeO_3 inséré dans la cellule de pression. Un grain de rubis (ruby ball) sert de manomètre in-situ (cf. Chapitre 3). Le joint métallique enserrant la chambre de pression est visible autour ainsi que les réflexions sur les facettes du diamant par lequel l'image est prise.

Nos mesures sous pression hydrostatiques ont été effectuées dans la cellule de pression à enclumes de diamants décrite au Chapitre 3. Le milieu transmetteur utilisé dans les deux séries de mesures était de l'Argon, gazeux lors du chargement de la cellule. Toutes nos mesures ont été faites à température ambiante dans la configuration spécifique au montage pression décrit : le faisceau laser incident (de longueur d'onde 561.3 nm) arrive à travers le diamant supérieur de la cellule qui sert également de fenêtre optique pour la collection de la lumière diffusée. Le spectromètre T64000 est utilisé en configuration triple soustractive et les fentes d'entrée et de sortie (avant la CCD) sont fermées à 40 μm , la taille du spot laser sur l'échantillon étant de moins de 15 μm . A cause de la biréfringence sous pression du diamant qui nous sert de fenêtre optique, les polarisations sont susceptibles de tourner lorsque la pression hydrostatique augmente dans la cellule. Les mesures sont donc toutes faites sans contrôle des polarisations de la lumière incidente et diffusée et nous n'avons donc pas étudié les règles de sélection sous pression des excitations Raman mesurées¹⁷.

Comme on le verra par la suite, nous avons effectué deux séries de mesures successives

17. De nouvelles mesures avec des polarisations circulaires pour compenser l'effet de la biréfringence sont à envisager pour étudier les règles de sélection Raman sous pression.

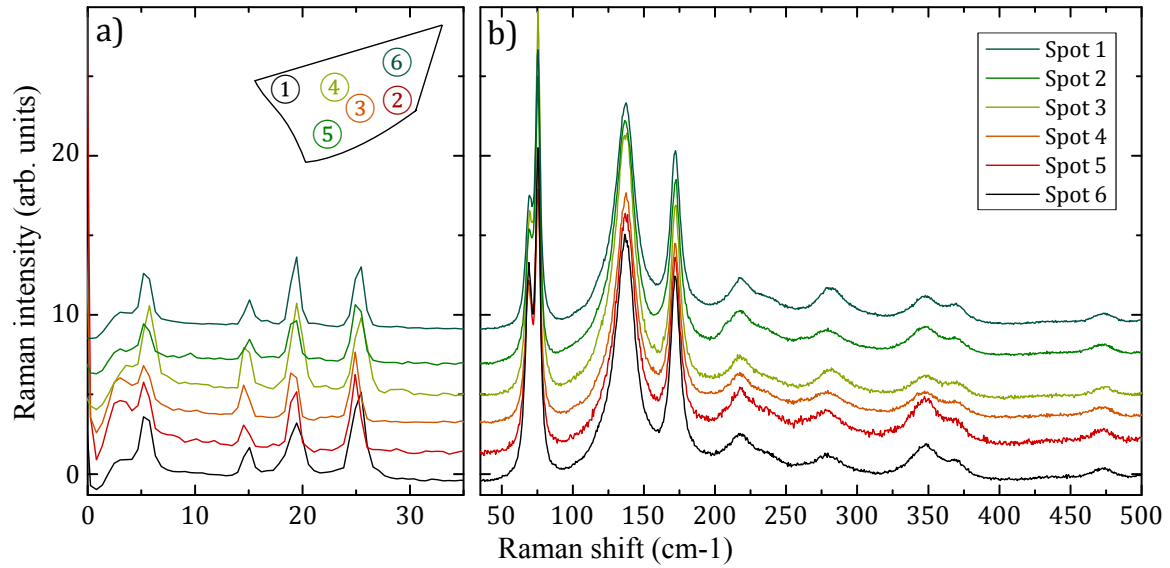


FIGURE 4.27 – Spectres Raman de caractérisation d'un échantillon monocristallin de BiFeO_3 non contraint lors de la préparation. Les énergies des excitations du réseau (b) ainsi que celles des excitations de basse énergies (a) sont reproductibles en différents points. Un schéma de l'échantillon, sur lequel chacun des points de mesures est placé, figure en haut de la partie (a).

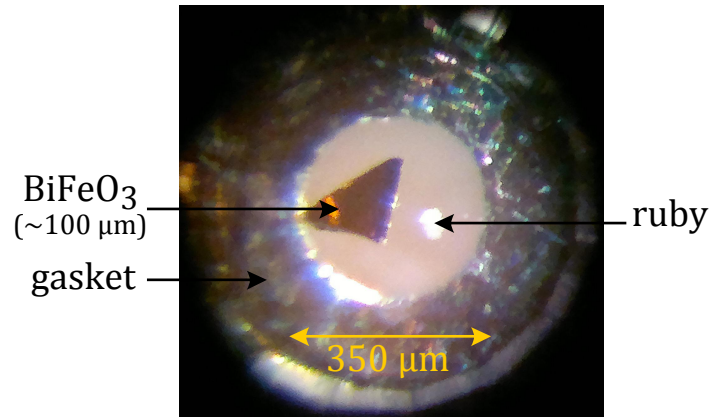


FIGURE 4.28 – Image par microscopie optique de l'échantillon retenu pour notre première série de mesures, après insertion dans la cellule de pression. La chambre de diamètre 350 μm est visible au centre en plus clair et est délimité par le joint torique en plus sombre. Le rubis inséré avec l'échantillon dans la chambre de pression sert pour la mesure de la pression *in situ* comme décrit au Chapitre 3.

(sur les deux échantillons décrits plus haut), la première de 0 à 12 GPa puis une seconde de 0 à 4 GPa, avec des pas en pression beaucoup plus petits, pour étudier plus finement le comportement sous pression des excitations magnétiques de BiFeO_3 dans la première phase.

4.4.3 Résultats expérimentaux

Nos mesures nous ont permis de sonder sous pression et à température ambiante, les modes d'excitations Raman de BiFeO_3 massif. La Figure 4.29 montre les spectres Raman obtenus lors de notre première série de mesures à la première pression après chargement de la cellule ($P_0=0.99$ GPa). La plage spectrale mesurée allant de 4 à 600 cm^{-1} , nous avons pu suivre simultanément l'évolution sous pression des modes phononiques, au dessus de 70 cm^{-1} (Fig. 4.29.a) et des excitations magnétiques de basse énergie, en dessous de 40 cm^{-1} (Fig. 4.29.b). Je présenterai successivement dans cette section les mesures des modes de phonons sous pression et les informations qu'elles nous donnent sur la structure de BiFeO_3 sous pression puis les mesures des modes magnétiques de basse énergie et les informations qu'elles apportent sur l'ordre magnétique de BiFeO_3 massif sous pression.

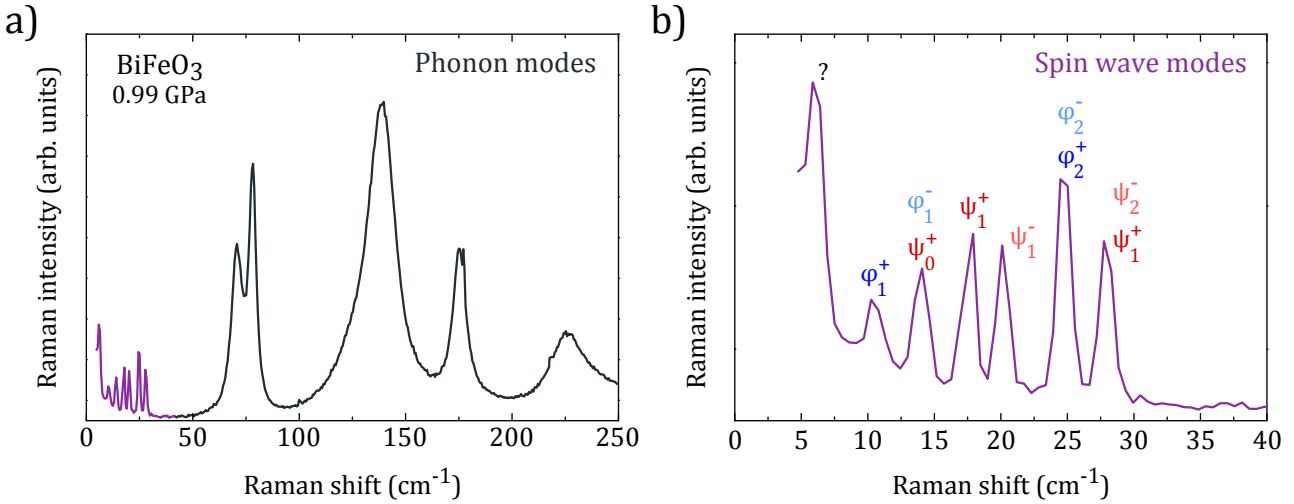


FIGURE 4.29 – Spectres Raman obtenus à 0.99 GPa (1ère pression mesurée dans la cellule après chargement). Le spectre des excitations de l'onde de spin en (b), correspond à un zoom du spectre des modes de phonons observés en (a).

Modes de phonons sous pression

La partie de haute énergie des spectres Raman (pour des fréquences supérieures à 40 cm^{-1}) pour plusieurs pressions successives, entre 0.99 et 12.1 GPa, est présentée en Figure 4.31. Les modes de phonons sont fortement modifiés (apparition et disparition de nouveaux modes, modification des intensités) aux alentours de 3.5, 5.5, 7.75 et 11 GPa. Ces changements dans les modes de vibration du réseau correspondent à quatre transitions structurales dont les

pressions de transition correspondent à celles relevées dans la référence [Guennou, 2011b]. En nous basant sur leurs mesures de structure par diffraction X, on peut affirmer que les phases structurales qu'on observe sous pression correspondent à la phase rhomboédrique R3c jusqu'à 3.5 GPa, aux phases orthorhombiques O1 (entre 3.5 et 5.5 GPa), O2 (entre 5.5 et 7.75 GPa) et O3¹⁸ (entre 7.75 et 12 GPa) et à la phase Pnma au delà de 12 GPa.

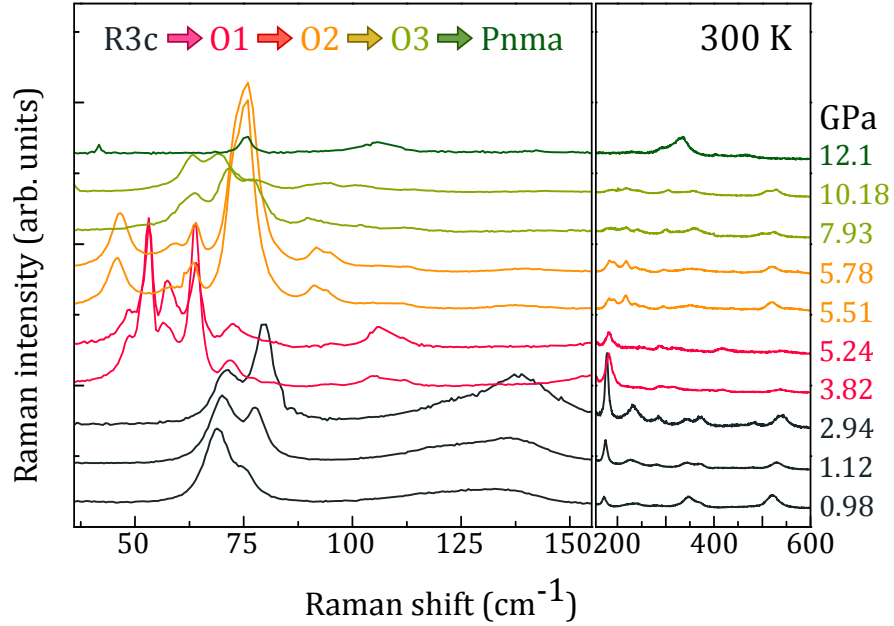


FIGURE 4.30 – Spectres Raman obtenus pour des pressions mesurées allant de 0.98 à 12.1 GPa. Les différentes phases structurales sont représentées en différentes couleurs.

Notons que nos mesures Raman nous permettent de mesurer de nouveaux modes de phonons en dessous de 100 cm^{-1} , jamais observés sous pression à ce jour, qui correspondent aux modes de vibration Bi-O, moins énergétiques que les modes Fe-O en raison de la masse plus importante des atomes de Bismuth. La Figure 4.31 synthétise les énergies des modes de vibrations observés entre 40 et 200 cm^{-1} des spectres de la Figure 4.30, extraites d'ajustements par des fonctions lorentziennes, en fonction de la pression hydrostatique (mesurée par fluorescence des rubis). Ces nouveaux modes de phonons Bi-O dont l'architecture est très modifiée aux transitions structurales nous permettent de déterminer avec plus de précision les pressions de transition et en particulier de voir précisément la transition entre les phases structurales orthorhombiques O2 et O3. Cette transition n'est pas évidente à remarquer si l'on ne dispose que de la partie des spectres au delà de 100 cm^{-1} (Fig. 4.25, [Guennou, 2011b]). La disparition d'un mode de phonon à 40 cm^{-1} entre les spectres à 5.78 et 7.93 GPa nous permet, ici, de déterminer clairement cette transition structurale.

18. Nous avons gardé la même dénomination que la référence [Guennou, 2011b] pour les phases intermédiaires.

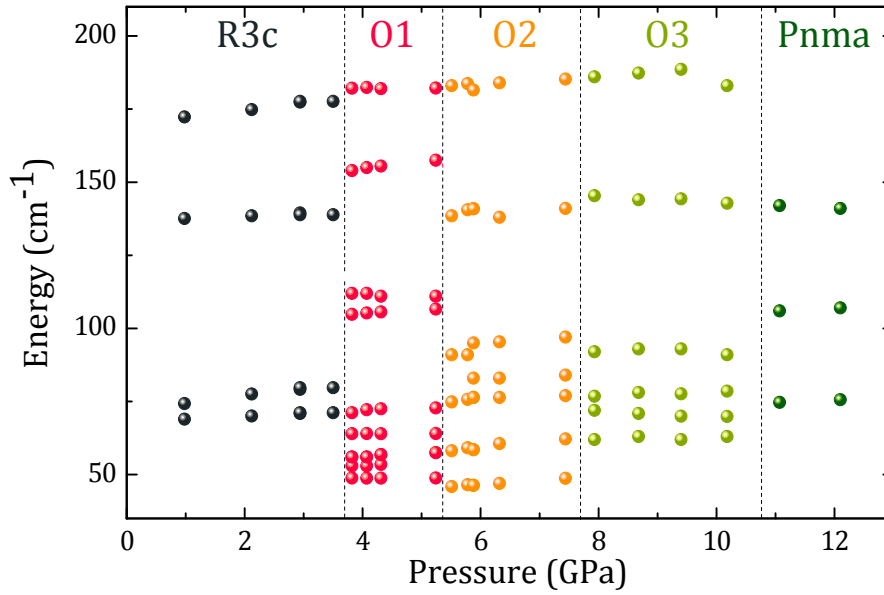


FIGURE 4.31 – Energies des phonons de basses énergies mesurés par spectroscopie Raman (spectres Fig. 4.30) reportées en fonction de la pression appliquée.

De plus, l'observation de ces nouveaux modes de vibration Bi-O, intenses et bien définis, devrait pouvoir permettre d'extraire des informations additionnelles sur les phases orthorhombiques O1, O2 et O3 dont la nature et les groupes d'espaces sont encore controversés¹⁹. Une collaboration avec le groupe de Jirka Hlinka, de l'institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque est en cours pour prédire la structure de ces phases intermédiaires ainsi que les énergies des modes de phonons à l'aide de calculs *ab-initio* de la réponse Raman du réseau.

Excitations magnétiques sous pression

Grâce à notre montage expérimental particulier, développé au sein de l'équipe par Marie-Aude Méasson et Jonathan Buhot durant ma thèse, nous avons pu avoir accès aux excitations de basses énergies, et descendre jusqu'à 4 cm⁻¹ (soit 0.5 meV), ce qui représente un record expérimental pour le Raman sous pression. Nous avons donc pu observer, pour la première fois, les excitations Raman magnétiques, en dessous de 40 cm⁻¹, et les suivre sous pression à travers chaque phase structurale.

La Figure 4.32.a montre les spectres Raman des excitations d'onde de spin à différentes pressions obtenus lors des deux campagnes de mesures²⁰. Ces excitations sont très étroites

19. Comme nous le verrons plus loin, ces transitions de phases sont dues à des inclinaisons des octaèdres d'oxygènes au sein de la maille pérovskite de BiFeO₃ [Prosandeev, 2013].

20. Les spectres au delà de 4 GPa sont extraits de la première série de mesures et ceux de basse pression,

(moins d' 1 cm^{-1} de largeur spectrale à mi-hauteur) et leur largeur est relativement indépendante de la pression, ce qui est le signe d'une bonne hydrostaticité dans la cellule.

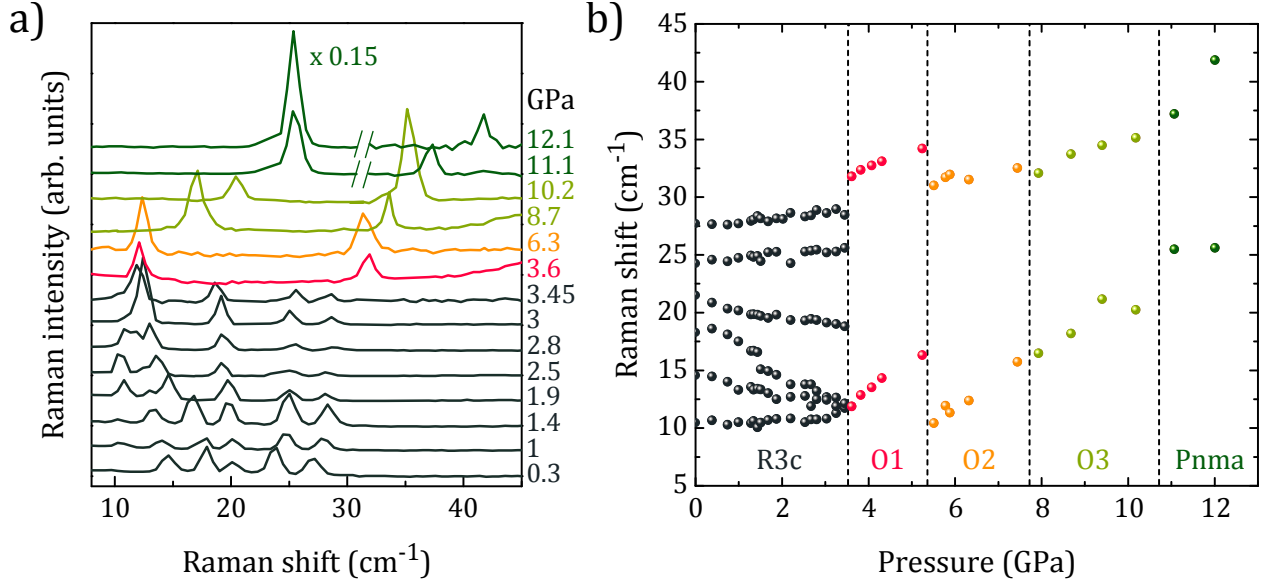


FIGURE 4.32 – Excitations magnétiques sous pression. **(a)** Spectres Raman de basses énergies pour différentes pressions appliquées. **(b)** Energies des pics, obtenues par ajustement lorentzien, en fonction de la pression. Les lignes verticales discontinues indiquent les quatre transitions structurales et les différentes couleurs correspondent aux différentes phases structurales comme sur les Figures précédentes.

Dans la première phase structurale, jusqu'à 3.5 GPa, les spectres présentent à basse énergie la série de pics qui est l'empreinte de la cycloïde antiferromagnétique incommensurable. Lors de la première transition structurale ces excitations multiples disparaissent et on observe uniquement la présence de deux pics, ce qui indique la disparition de la cycloïde de spins et le passage vers un état antiferromagnétique homogène. L'énergie de chaque excitation magnétique en fonction de la pression est reportée en Figure 4.32.

A basse pression, dans la phase R3c, les fréquences des excitations de l'onde de spin se décalent : certaines durcissent tandis que d'autres ramollissent. Les trois excitations de plus basse énergie semblent converger autour de 12 cm^{-1} à l'approche de la première transition structurale. Un léger saut en énergie est observé à 1.4 GPa pour l'excitation à 18 cm^{-1} dont nous ne pensons pas qu'il soit intrinsèque mais qu'il proviendrait d'une légère distorsion due à la solidification du milieu transmetteur qui intervient à 1.4 GPa pour l'Argon. Dans les phases suivantes, les deux excitations restantes durcissent avec l'augmentation de la pression dans chaque phase, ce qui est attendu en raison de la rigidification du réseau sous pression.

dans la phase R3c, sont extraits de la seconde série de mesure dont les pas en pression étaient beaucoup plus petits. Les énergies des excitations observées lors de ces deux séries de mesures se superposent parfaitement, montrant la reproductibilité (en tout cas jusqu'à 4 GPa) de nos mesures et la robustesse du montage expérimental, et c'est pourquoi nous les avons fait figurer ensemble en Figure 4.32.a.

On observe un saut en énergie de ces deux pics entre les phases O1 et O2 que l'on peut interpréter comme une diminution en énergie des modes de magnons due à la réorganisation du réseau cristallin à la transition.

Réversibilité des mesures

Afin de tester la réversibilité des transitions de phases structurales et celle des transitions magnétiques de BiFeO_3 massif sous pression, nous avons mesuré la réponse Raman lors du relâchement de la pression dans la cellule en fin d'expérience.

Lors de la première campagne de mesures (jusqu'à 12.4 GPa), notre échantillon présentait des fissures à partir de 12.1 GPa et les mesures n'étaient bien évidemment pas réversibles puisque l'échantillon n'était plus mesurable. Je ne pourrai donc pas présenter ici les spectres de la descente en pression lors de cette première série de mesures.

En revanche, lors de la seconde série de mesures qui allait jusqu'à 3.75 GPa, nous avons pu suivre l'évolution des spectres Raman au fur et à mesure du relâchement de la pression dans la membrane de la cellule. Cette seconde campagne de mesures nous a amené jusque dans la phase structurale orthorhombique O1 et les spectres mesurés lors de la descente en pression sont montrés en Figure 4.33. La pression la plus basse atteinte après avoir complètement vidé la membrane était de 3.01 GPa, ce qui était trop élevé pour permettre à l'échantillon de re-transiter : en effet, comme on le voit sur les spectres en rouge de la Figure 4.33.a, les modes de phonons caractéristiques de la phase O1 ainsi que les deux pics magnétiques sont observés après le vidage de la membrane. C'est seulement après l'ouverture de la cellule, et donc après l'évacuation du milieu transmetteur et le retour à pression ambiante, que la structure revient à la phase R3c, comme on le voit aux modes de phonons du spectre en gris sombre de la Figure 4.33.b. Concernant le magnétisme, après ouverture de la cellule, deux excitations très larges sont mesurées à pression ambiante, ce qui signe l'irréversibilité de la structure magnétique après application de la pression.

4.4.4 Simulations de structure par Hamiltonien effectif

Afin de décrire théoriquement l'évolution de la structure de BiFeO_3 massif sous pression, nous avons travaillé en collaboration avec Dawei Wang (de l'équipe de Laurent Bellaïche de l'université d'Arkansas) qui a réalisé une étude théorique de la structure cristalline de BiFeO_3 à l'aide du Hamiltonien effectif développé dans les références [Rahmedov, 2012] et [Prosandeev, 2013].

La Figure 4.34 présente les énergies relatives calculées en fonction de la pression pour les structures R3c, Pna2₁, Pca2₁ et Pnma (normalisées par l'énergie de la phase R3c). La pression a, elle aussi, été renormalisée après le calcul afin de caler la pression à laquelle intervient la première transition structurale sur nos mesures expérimentales. La structure la plus stable sur une plage de pression donnée étant celle qui possède l'énergie la plus basse, on voit que la stabilité de la phase R3c à basse pression est effectivement reproduite. De même, à haute pression, au dessus de 10.8 GPa, la phase structurale centrosymétrique Pnma est reproduite par les simulations. Outre le fait que pour la première fois cette étude prédit théo-

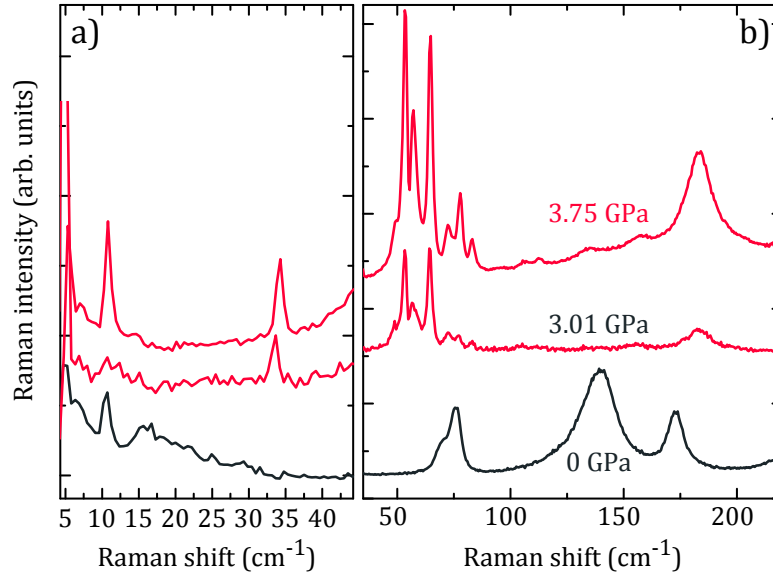


FIGURE 4.33 – Spectres Raman des excitations magnétiques de basse énergie **(a)** et des modes de phonons Bi-O **(b)** mesurés lors de la descente en pression à la fin de la seconde série de mesures. Les modes de phonons des spectres en rouge correspondent à la phase O1, ceux en gris sombre à la phase R3c. La pression mesurée pour chacun des spectres est indiquée avec le code couleur de la phase dans laquelle l'échantillon devrait être (d'après nos mesures lors de la montée en pression). Les modes magnétiques observés dans le spectre à 0 GPa ne correspondent pas à ceux de la phase R3c.

riquement les phases R3c et Pnma dans les bonnes plages de pression, elle prédit également deux phases intermédiaires orthorhombiques, de groupe d'espace $Pna2_1$ et $Pca2_1$, qui correspondent à des structures orthorhombiques où des variations complexes des inclinaisons des octaèdres d'oxygène interviennent. Ces deux phases, dont l'énergie est très proche de celle des phases R3c et Pnma, appartiennent à la famille des "nanotwin" (phases cristallines maclées à l'échelle nanométrique) et ont été prédites théoriquement stables pour BiFeO_3 dans la référence [Prosandeev, 2013].

Ces calculs de hamiltonien effectif nous permettent donc de reproduire les phases observées expérimentalement, à l'exception de l'une des phases O2 ou O3. En effet, afin de reproduire le saut en énergie des excitations d'onde de spin observé lors de la transition structurale de O1 à O2, nous avons choisi d'associer la phase $Pna2_1$ à O1 et la phase $Pca2_1$ à O2 ou O3²¹. Ces deux phases O2 et O3, non différenciées par ces calculs théoriques, doivent toutes deux correspondre à des phases maclées (nanotwin) ayant des énergies très proches : l'une (O2 ou O3) peut être associée à cette structure $Pca2_1$ tandis que la structure de la seconde reste à élucider.

Notons que ces calculs nous fournissent également des informations précieuses sur la po-

21. J'ai arbitrairement choisi d'attribuer à cette phase ($Pca2_1$) le code couleur de la phase O2 pour les Figures.

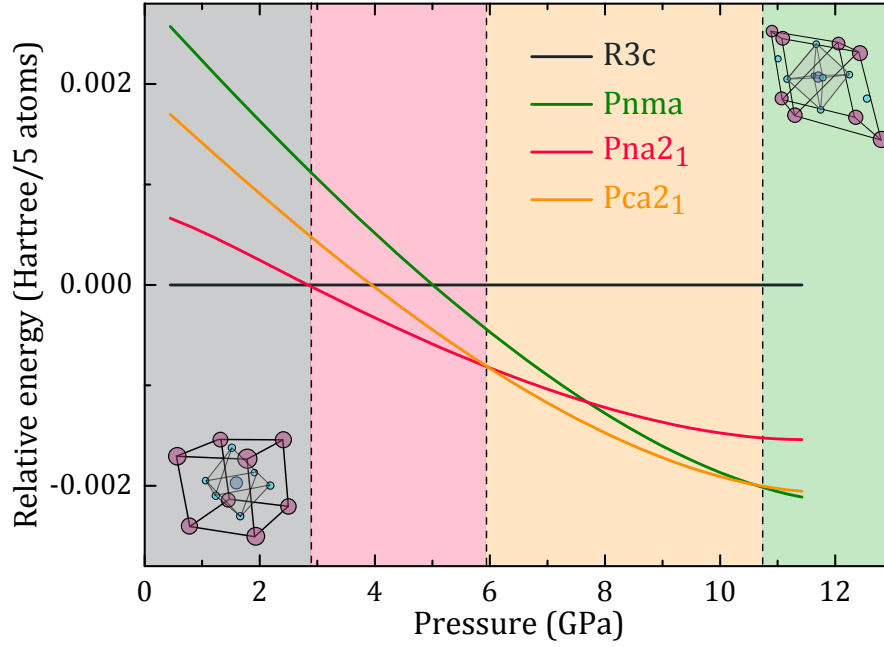


FIGURE 4.34 – Diagramme de phase structural sous pression hydrostatique prédit à l’aide du Hamiltonien effectif donné en équation (4.14). Les énergies des différentes phases sont normalisées par celle de la phase R3c, les domaines correspondant aux différentes structures sont colorés en arrière-plan. Les mailles cristallines rhomboédrique et orthorhombique, correspondant aux phases R3c et Pnma respectivement, sont montrées en arrière-plan dans les zones du diagramme correspondantes.

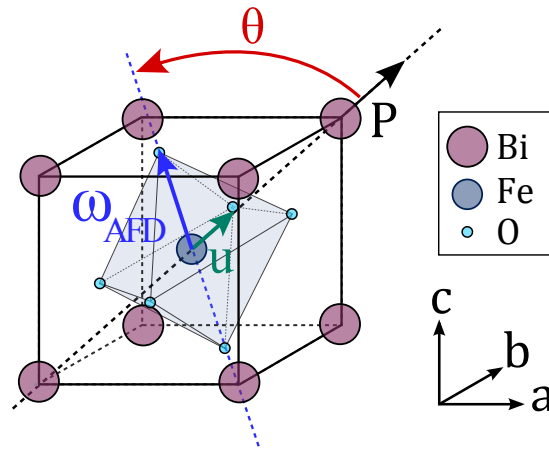


FIGURE 4.35 – Représentation schématique, dans la maille cristalline, du vecteur \vec{u} , vecteur unitaire dans la direction de polarisation ferroélectrique, du vecteur \vec{w}_{AFD} correspondant au vecteur unitaire le long de la direction apicale des octaèdres d’oxygènes, et de l’angle θ entre ces deux vecteurs, indicateur de la rotation des octaèdres dans la maille.

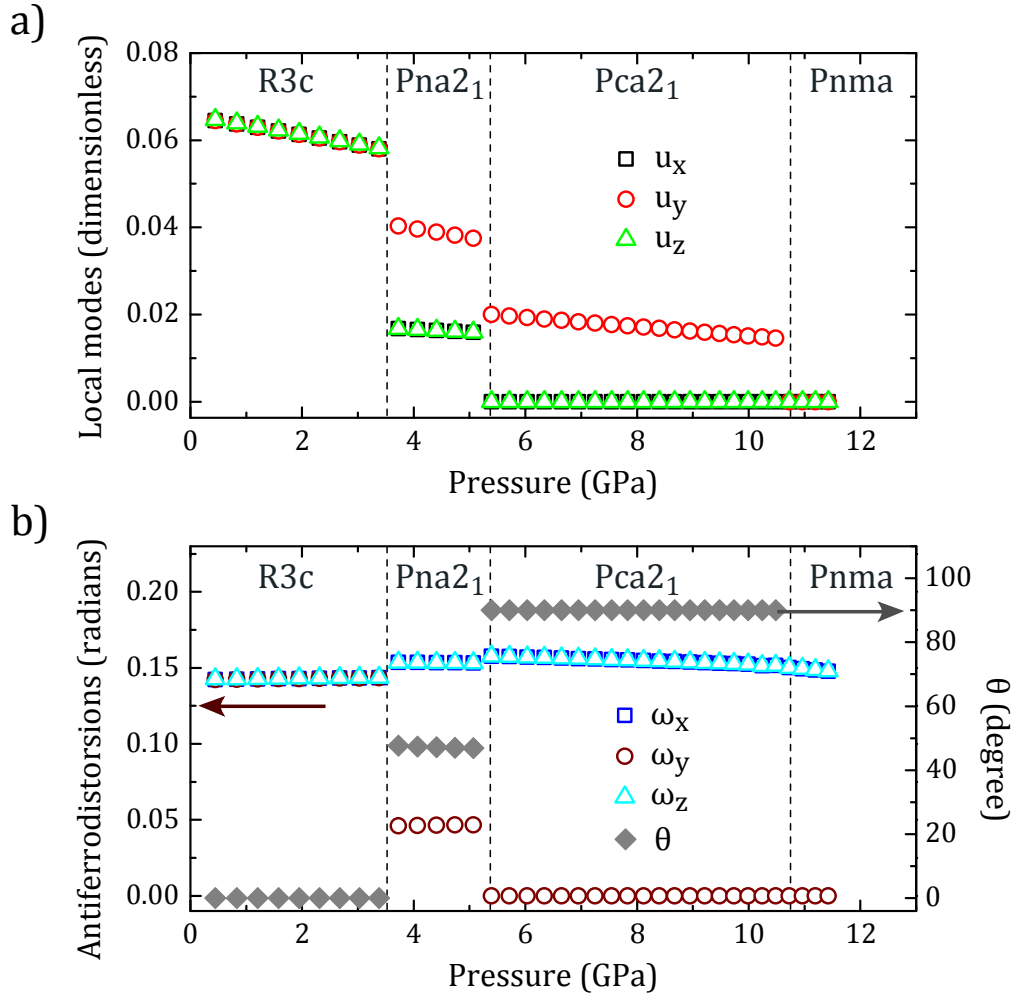


FIGURE 4.36 – Calculs des paramètres \vec{u} , \vec{w}_{AFD} et θ dans les différentes phases structurales prédites théoriquement. La valeur moyenne du mode local \vec{u} calculé dans chaque phase en fonction de la pression est tracée en (a). Le vecteur d'antiferrodistorsion \vec{w}_{AFD} et l'angle θ entre \vec{u} et \vec{w}_{AFD} calculés en fonction de la pression sont tracés en b, l'échelle de gauche et l'échelle de droite correspondent respectivement à \vec{w}_{AFD} et θ .

larisation ferroélectrique ainsi que sur les orientations des octaèdres d'oxygènes dans chaque phase structurale. Ils nous donnent accès à la valeur du mode local \mathbf{u} , qui correspond au vecteur décrivant le déplacement entre les deux sous-réseaux des ions Fe^{3+} (la polarisation \mathbf{P} à l'équilibre étant directement proportionnelle à \mathbf{u}) ainsi qu'au vecteur d'antiferrodistorsion, ω_{AFD} , qui donne l'inclinaison de l'octaèdre des oxygènes dans la maille pseudo-cubique. Ces deux paramètres, \mathbf{u} et ω_{AFD} ainsi que l'angle θ qu'ils forment sont schématisés en Figure 4.35. Leurs valeurs, simulées numériquement, sont tracées en Figures 4.36.a (pour \mathbf{u}) et 4.36.b (pour ω_{AFD} et θ) et constituent, comme nous le verrons par la suite, une donnée cruciale pour la reproduction théorique du comportement des excitations magnoniques sous pression.

4.4.5 Calcul du magnétisme sous pression

Pour prédire le comportement de la dispersion des excitations magnétiques observée sous pression dans la phase R3c, des calculs d'énergie libre de Ginzburg-Landau ont été menés par Rogério de Sousa de l'université de Victoria. Dans ce qui suit, j'exposerai brièvement les grandes étapes de ces calculs et leurs résultats importants. Je détaillerai ensuite les ajustements de nos données expérimentales par ces résultats théoriques.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre, à pression ambiante, le modèle de l'énergie libre de Landau permet de reproduire phénoménologiquement les propriétés de la ferrite de bismuth [Sparavigna, 1994, de Sousa, 2008b, de Sousa, 2013]. Dans l'étude de Rogério de Sousa, l'énergie libre du système à pression ambiante peut être décrite (comme en équation (4.1)) par :

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{r'}{2}M^2 + \frac{A'}{2}L^2 + \frac{G'}{2}L^4 + \frac{c'}{2} \sum_{i=x,y,z} |\nabla L_i|^2 \\
 & - \alpha' \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L}(\nabla \cdot \mathbf{L}) + \mathbf{L} \times (\nabla \times \mathbf{L})] \\
 & + D' \omega_{AFD} \cdot (\mathbf{M} \times \mathbf{L})
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

où L , M et P correspondent respectivement aux paramètres d'ordres antiferromagnétique, ferromagnétique et ferroélectrique. Les quatre premiers paramètres (r' , A' , G' et c') sont proportionnels à l'interaction d'échange, J , entre les spins et le terme $\frac{c'}{2} \sum_{i=x,y,z} |\nabla L_i|^2$ correspond à l'énergie d'échange qui favorise l'alignement des spins.

Comme nous l'avons vu en équation (4.4), le terme d'interaction flexoélectrique (ou terme de Lifshitz) : $-\alpha' \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L}(\nabla \cdot \mathbf{L}) + \mathbf{L} \times (\nabla \times \mathbf{L})]$ décrit la cycloïde antiferromagnétique. Le paramètre α' se pose comme la limite continue de l'interaction spin-courant (un type d'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya) avec $\alpha' \propto \eta_{SO} \cdot J$ où η_{SO} correspond à l'énergie du splitting spin-orbite de l'ion le plus massif, c'est à dire Bi^{3+} (voir la référence [Rahmedov, 2012] pour plus de détails).

Le dernier terme, quant à lui, décrit l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya qui permet de reproduire le faible moment ferromagnétique qui existe dans BiFeO_3 [Ederer, 2005c]. D'

correspond au vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya et $D' \propto \eta_{SO} |\boldsymbol{\omega}_{AFD}| \cdot J$ où $\boldsymbol{\omega}_{AFD}$ est le vecteur qui caractérise le déplacement des octaèdres formés par les ions oxygènes autour des ions Fe^{3+} , qualifié aussi de mouvement d'antiferrodistorsion (AFD) [Kornev, 2006, Rahmedov, 2012].

Pour reproduire le comportement des excitations d'onde de spin sous pression hydrostatique, il faut ajouter à l'énergie libre du système, décrite par l'équation (4.12), un terme d'anisotropie :

$$-K'(\mathbf{u} \cdot \mathbf{L})^2 \quad (4.13)$$

où le paramètre K' correspond à l'anisotropie magnétocristalline. L'axe d'anisotropie pointe dans la direction du mode local \mathbf{u} et la théorie microscopie décrite en référence [de Sousa, 2013] montre que $K' \propto \eta_{SO}^2 |\mathbf{u}|^2$.

Pour des raisons pratiques d'intégration numérique, le Hamiltonien total du système se réécrit de manière discrète de la façon suivante :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,\delta} \left\{ J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta} + [C(\mathbf{u}_i \times \boldsymbol{\delta}) + D(\boldsymbol{\omega}_i - \boldsymbol{\omega}_{i+\delta})] \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\delta} \right\} - K \sum_i (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{S}_i)^2 \quad (4.14)$$

La somme est faite sur les différents sites i du réseau pseudo-cubique formé par les ions Fe^{3+} et $\boldsymbol{\delta}$ correspond au vecteur unitaire qui relie chaque site à ses six plus proches voisins. Le vecteur \mathbf{S}_i décrit le spin de l'ion Fe^{3+} au site i , tandis que les vecteurs \mathbf{u}_i et $\boldsymbol{\omega}_i$ représentent les distorsions structurales autour du site i : le vecteur \mathbf{u}_i correspond au mode local décrivant le moment dipolaire électrique au site i et $\boldsymbol{\omega}_i$ est le pseudo-vecteur représentant la rotation de l'octaèdre des oxygènes (Fig. 4.35).

Les paramètres de l'énergie libre décrite par les équations (4.12) et (4.13) se réécrivent alors :

$$r' = \frac{12J}{\rho'}, \quad c' = \frac{a^2 J}{\rho'}, \quad \alpha' = \frac{aC}{\rho'} \frac{u}{P}, \quad K' = \frac{K |\mathbf{u}|^2}{\rho'}, \quad D' = \frac{D |\boldsymbol{\omega}_{AFD}|}{\rho'} \quad (4.15)$$

avec a qui correspond au paramètre de maille du réseau pseudo-cubique et ρ' au facteur d'échelle utilisé pour la renormalisation : $\rho' = \frac{(g\mu_B)^2}{a^3} = 3.46 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$ pour BiFeO_3 .

Notons que les valeurs des énergies des interactions décrites dans l'équation (4.14) peuvent toutes dépendre de la pression et l'interaction d'échange $J > 0$ est connue pour croître linéairement avec la pression dans chaque phase structurale [Guennou, 2011b]. L'évolution sous pression de \mathbf{u} et $\boldsymbol{\omega}_{AFD}$, déterminée grâce aux calculs de Hamiltonien effectif réalisé par Dawei Wang est présentée en Figure 4.36. La dépendance en pression des autres coefficients du modèle nous est néanmoins inconnue.

Excitations magnétiques dans la phase R3c

L'état fondamental magnétique du Hamiltonien décrit en équation (4.14) correspond à un ordre antiferromagnétique de type G, dans lequel les spins plus proches voisins sont quasiment antiparallèles, $\mathbf{S}_{1,j} \approx -\mathbf{S}_{2,j}$ avec un léger canting proportionnel au coefficient D provenant de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya.

Lorsque $K = D = 0$, l'état fondamental est une cycloïde harmonique pure et les deux sous-réseaux de spins antiparallèles sont décrits par :

$$\mathbf{S}_{1,j} = S [\sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{x}} + \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{z}}], \quad (4.16a)$$

$$\mathbf{S}_{2,j} = -S [\sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{x}} + \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{z}}], \quad (4.16b)$$

avec \mathbf{Q} , correspondant au vecteur de propagation de la cycloïde, perpendiculaire à la polarisation \mathbf{P} et de module $Q = (Cu)/(Ja)$.

Lorsque K et/ou D sont différents de zéro, et satisfont la condition suivante :

$$\frac{\pi^2}{8} > \frac{J|K_{eff}|}{(Cu)^2} \propto \left| \frac{1}{J} - \frac{\omega_{AFD}^2}{u^2} \right|, \quad (4.17)$$

l'état fondamental devient une cycloïde anharmonique pour laquelle $Q < (Cu)/(Ja)$. Dans ce cas, le canting des spins est oscillant (c'est à dire que la légère aimantation résiduelle change de signe) et possèdent des harmoniques impaires en fonction du vecteur d'onde : $(2n+1)Q$ (avec n entier). L'amplitude du canting est alors proportionnelle à $(K_{eff})^n$ où l'anisotropie effective K_{eff} est définie comme :

$$K_{eff} = Ku^2 - \frac{D^2 \omega_{AFD}^2}{12J} \quad (4.18)$$

Les excitations magnoniques d'une phase anharmonique sont obtenues en considérant une petite variation de l'état fondamental : $\delta \mathbf{S}_i = (\phi_i \hat{\mathbf{D}}_i + \psi_i \hat{\mathbf{y}}) e^{i\omega t}$. Dans le cas présent, les modes cyclon ϕ_i décrivent les fluctuations le long du vecteur unitaire $\hat{\mathbf{D}}_i$ tangentiel à \mathbf{S}_i (orthogonal à \mathbf{S}_i , mais dans le plan de la cycloïde), et les modes extra-cyclon ψ_i décrivent les fluctuations le long de $\hat{\mathbf{y}}$, le vecteur perpendiculaire au plan de la cycloïde. Les modes cyclon et extra-cyclons pairs (+) et impairs (-) sont définis par les extensions suivantes :

$$\phi_i(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \phi_{i,n}^+ \cos(nQx) + \sum_{n=1}^{\infty} \phi_{i,n}^- \sin(nQx), \quad (4.19a)$$

$$\psi_i(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_{i,n}^+ \cos(nQx) + \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{i,n}^- \sin(nQx), \quad (4.19b)$$

Ils sont ensuite réinjectés dans l'équation du mouvement :

$$\frac{\partial \mathbf{S}_i}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar} \mathbf{S}_i \times \frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}_i}, \quad (4.20)$$

ce qui permet d'obtenir les états excités de l'ordre magnétique correspondant à la somme de l'état fondamental décrit plus haut et de ses excitations. On obtient alors une matrice dont les valeurs propres déterminent les fréquences des magnons [de Sousa, 2008b, de Sousa, 2013, Fishman, 2013b].

Les fréquences des modes de magnons s'écrivent alors comme

$$\omega_{\phi_n^\pm} = E_0 \bar{\omega}_{\phi_n^\pm}(k), \quad \omega_{\psi_n^\pm} = E_0 \bar{\omega}_{\psi_n^\pm}(k), \quad (4.21)$$

avec

$$\hbar E_0 = 2\sqrt{3}SCu, \quad k = \frac{8K_{eff}J}{\pi^2 C^2 u^2}. \quad (4.22)$$

Il est important de noter que la cycloïde antiferromagnétique n'est stable uniquement lorsque le coefficient $k < 1$ et que pour $k > 1$, comme décrit dans le paragraphe suivant, le système transite vers un état antiferromagnétique canté homogène ($Q = 0$).

Pour reproduire nos données expérimentales par des relations de dispersions sous pression tirées des calculs théoriques que je viens de décrire, nous avons ajusté les paramètres E_0 et k (voir les équations 4.21) à l'aide de nos des valeurs expérimentales des énergies des modes de magnons. Le meilleur ajustement est obtenu pour $E_0 = 12,5 \text{ cm}^{-1}$ (indépendamment de la pression) et k diminuant linéairement avec la pression de $k = 0,37$ à pression ambiante à $k = 0$ à 3,6 GPa. La Figure 4.37 présente ces branches théoriques de magnons sous pression superposées à nos données expérimentales. Nous reproduisons de façon satisfaisante le comportement de cinq des branches de magnons observées dans la phase R3c (sur les six observées expérimentalement).

Les ajustements des excitations magnétiques dans les phases orthorhombiques intermédiaires O1, O2 et O3, sont également superposés à nos données Raman en Figure 4.37. Je détaille dans le paragraphe suivant, les états fondamentaux magnétiques prédits dans ces phases ainsi que la méthode utilisée pour obtenir ces ajustements théoriques.

Excitations magnétiques dans les phases O1, O2 et O3

Lorsque l'équation (4.17) n'est pas satisfaite, c'est-à-dire lorsque $k > 1$, autrement dit lorsque

$$\frac{J|K_{eff}|}{(Cu)^2} > \frac{\pi^2}{8}$$

l'état fondamental magnétique du Hamiltonien est un état homogène ($Q = 0$). La cycloïde disparaît et les spins sont alors dans une configuration antiferromagnétique cantée de type G. Trois régimes différents sont possibles :

- (1) Quand $K > 0$, il existe deux modes de magnons qui satisfont $\omega_{high}/\omega_{low} < \sqrt{2}$. Ce régime n'est pas en accord avec les excitations d'onde de spin que l'on mesure dans les phases O1, O2 et O3 car nos données montrent que le rapport $\omega_{high}/\omega_{low}$ est compris entre 1,5 et 3.

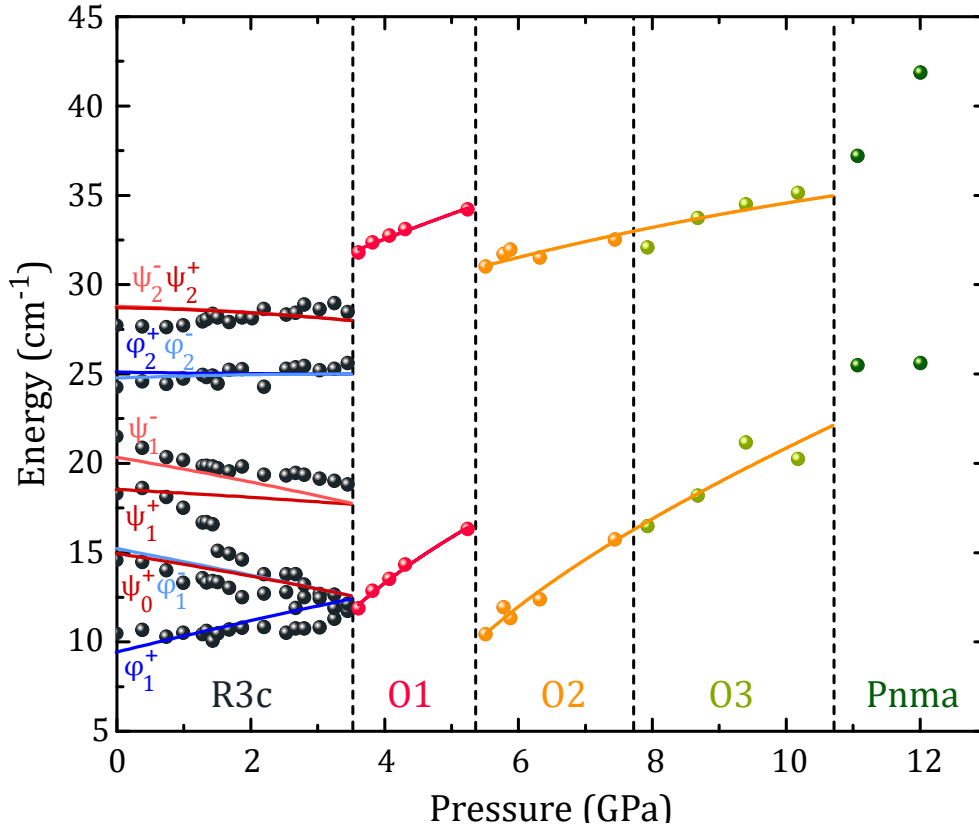


FIGURE 4.37 – Energie des pics Raman de basses énergies de la Figure 4.32.b en fonction de la pression auxquelles nous avons superposées les relations de dispersion calculées théoriquement. Les lignes pleines correspondent aux ajustements obtenus avec le modèle théorique de Rogério de Sousa et certains paramètres issus de calcul numérique de Dawei Wang (cf. texte). Les lignes verticales discontinues indiquent les quatre transitions structurales.

- (2) Quand $K = 0$, un seul magnon a une fréquence différente de zéro (le second est un boson de Goldstone avec $\omega = 0$). Ce régime-ci ne permet pas non plus de décrire nos données dans les phases O1, O2 et O3 puisque l'on ne mesure, non pas une, mais deux excitations d'onde de spin.
- (3) Quand $K < 0$, il existe deux modes de magnons qui satisfont $\omega_{high}/\omega_{low} > \sqrt{2}$. Ce régime est pertinent pour décrire les excitations d'onde de spin dans la mesure où nous obtenons expérimentalement dans les phases O1, O2 et O3 un rapport $\omega_{high}/\omega_{low}$ compris entre 1,5 et 3. C'est également le seul régime qui permet de prédire ces deux excitations avec une énergie croissante avec la pression.

Dans le cas (3), les fréquences des deux modes de magnons prédits théoriquement sont

décrites par

$$\omega_{high} = E'_0 \left(1 + \sqrt{1 + \xi}\right)^{1/2}, \quad (4.23a)$$

$$\omega_{low} = E'_0 \left(1 - \sqrt{1 + \xi}\right)^{1/2}, \quad (4.23b)$$

avec

$$\hbar E'_0 = 2\sqrt{3}S\sqrt{J|K_{eff}|}, \quad (4.24a)$$

$$\xi = \frac{KD^2 \sin^2 \theta}{6JK_{eff}^2}, \quad (4.24b)$$

où $\xi \in [-1, 0]$.

Les deux relations (4.23a) et (4.23b), nous ont permis d'ajuster parfaitement le comportement en pression des deux ondes de spin mesurées dans les phases O1, O2 et O3 (voir Figure 4.37). Notons cependant que cet ajustement de nos données expérimentales n'est pas réalisable de façon directe car les relations (4.23a) et (4.23b) dépendent des paramètres E'_0 et ξ qui dépendent eux-mêmes de K et D dont la dépendance en pression nous est inconnue. Nous avons alors utilisé les calculs de Hamiltonien effectif présentés dans la section précédente qui nous donnent l'angle θ et déterminent que J croît linéairement avec la pression [Guennou, 2011b].

Les différentes étapes de la méthode utilisée pour ajuster théoriquement les excitations de l'onde de spin mesurées expérimentalement dans la phases O1, O2 et O3 sont détaillées ci-dessous :

Etape 1 : Nos mesures expérimentales qui nous donnent les valeurs de ω_{high} et ω_{low} nous permettent de calculer ξ et E'_0 de la façon suivante (à l'aide des équations (4.23a) et (4.23b)) :

$$\xi = \left[\frac{\left(\frac{\omega_{high}}{\omega_{low}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{\omega_{high}}{\omega_{low}}\right)^2 + 1} \right] - 1$$

et

$$E'_0 = \frac{\omega_{high}}{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \xi}}}$$

Nous avons donc ainsi pu obtenir les valeurs des ces paramètres en fonction de la pression hydrostatique p appliquée à l'échantillon et l'ajustement de ces valeurs nous a permis d'accéder à la dépendance en pression de ces deux paramètres :

$$E'_0 \propto \sqrt{p} \text{ et } \xi \propto \frac{1}{p}.$$

Etape 2 : Il s'agit alors de vérifier que ces dépendances en pression sont cohérentes avec l'angle θ extrait des calculs de hamiltonien effectif. Pour cela, nous avons regardé l'expression de K_{eff} et tenté de réduire le nombre de paramètres ajustables. Comme nous sommes dans le cas où $K < 0$, l'équation (4.18) se réécrit :

$$K_{eff} = - \left[|K|u^2 + \frac{D^2\omega_{AFD}^2}{12J} \right]$$

D'après l'équation (4.24b), on a donc

$$\xi = \frac{KD^2 \sin^2 \theta}{6J \left[|K|u^2 + \frac{D^2\omega_{AFD}^2}{12J} \right]^2}$$

On cherche à étudier les racines du dénominateur de ξ et on pose donc $x = \frac{-|K|u^2}{D^2\omega_{AFD}^2/12J}$.

Comme K_{eff} intervient au carré, deux racines x_{\pm} sont possibles et s'expriment en fonction de ξ de la façon suivante :

$$x_{\pm} = -1 + \frac{2 \sin^2(\theta)}{\xi} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{\xi}{\sin^2(\theta)}} \right] \quad (4.25)$$

Notons que x_{\pm} nous permet d'évaluer le rapport entre $|K|u^2$ et $\frac{D^2\omega_{AFD}^2}{12J}$ en fonction de la pression. Pour calculer ces valeurs de x_{\pm} , nous utilisons ξ extrait de nos mesures et l'angle θ calculé par Dawei Wang à partir du Hamiltonien effectif et les réinjectons dans l'équation (4.25). Ici pour la phase O3, nous utilisons le paramètre θ de la phase Pca2₁ aussi utilisé pour décrire O2. Nous trouvons que le cas x_+ est en meilleur accord avec notre expérience qui exige que $x_+ \propto 1/p$. D'autre part, $|x_+| \sim 10$, ce qui signifie que $|K|u^2 \gg \frac{D^2\omega_{AFD}^2}{12J}$ et donc que $|K_{eff}| \approx |K|u^2$, ce qui nous permet de simplifier les expressions (4.18), (4.24a) et (4.24b).

Nous avons ainsi pu extraire les paramètres $\sqrt{J|K|u^2}$ and $D\omega_{AFD}$ en fonction de la pression (ils sont présentés en Figure 4.38) mais il nous est impossible d'extraire les paramètres individuels indépendamment. Nous constatons que les sauts en énergie des excitations d'onde de spin observés aux transitions $R3c \rightarrow Pna_{21}$ (de R3c à O1) et $Pna_{21} \rightarrow Pca_{21}$ (de O1 à O2) sont directement liés au paramètre θ et donc aux rotations de l'octaèdre des oxygènes dans la maille pseudo-cubique.

Etape 3 : Après avoir vérifié, à l'étape 2, que notre modèle était cohérent avec nos données expérimentales et avec l'angle θ extrait du calcul de Dawei Wang, nous avons pu ajuster nos courbes expérimentales avec les relations 4.23a et 4.23b en considérant $\xi \propto 1/p$ et $E'_0 \propto \sqrt{p}$. Ces ajustements, montrés en Figure 4.37, sont en excellent accord avec nos données Raman.

Nous avons donc pu mesurer et reproduire théoriquement le comportement des excitations magnétiques sous pression dans BiFeO₃ massif à travers les 4 phases structurales elle-mêmes prédites théoriquement. Dans la phase R3c, 5 des 6 modes d'excitations de l'onde de spin sont bien reproduits et dans les 4 phases structurales observées à plus haute pression, les deux modes de magnons restants sont ajustés avec un excellent accord. Une étude plus poussée des modes de phonons de basse énergie est en cours et devrait permettre de reproduire les structures des trois phases orthorhombiques (et non plus uniquement de deux d'entre elles), ce qui pourrait nous donner des informations supplémentaires pour les ajustements des excitations magnétiques dans les phases O2 et O3.

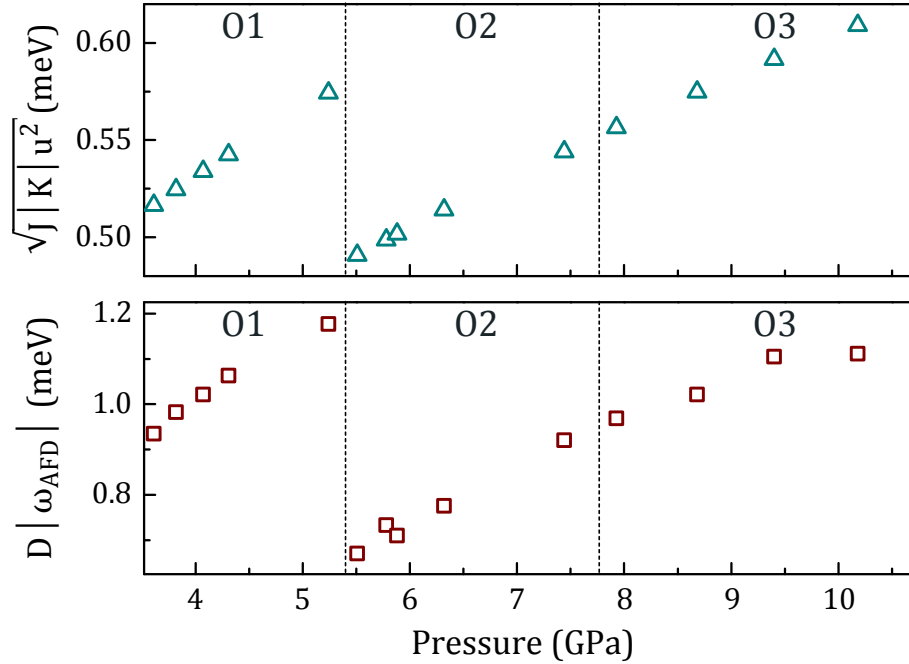


FIGURE 4.38 – Calculs des paramètres \vec{u} , $\vec{\omega}_{AFD}$ et θ dans les différentes phases structurales prédites théoriquement. La valeur moyenne du mode local \vec{u} calculé dans chaque phase en fonction de la pression est tracée en (a). Le vecteur d'antiferrodistorsion $\vec{\omega}_{AFD}$ et l'angle θ entre \vec{u} et $\vec{\omega}_{AFD}$ calculés en fonction de la pression sont tracés en (b), l'échelle de gauche et l'échelle de droite correspondent respectivement à $\vec{\omega}_{AFD}$ et θ .

A propos de l'assignement des modes d'excitation de l'onde de spin dans la phase R3c

Concernant l'assignement des différents modes de magnons observés dans la phase R3c, le lecteur pourra noter que nous n'avons pas utilisé le même système d'assignement que dans les films minces. En effet, pour les films, nous avons repris les assignements utilisés dans les références [Cazayous, 2008], [Rovillain, 2009], [Rovillain, 2010] et basés sur les travaux de Rogério de Sousa présentés dans les références [de Sousa, 2008a] et [de Sousa, 2008b].

Lors de notre étude du magnétisme sous pression dans le composé BiFeO_3 massif, nous nous sommes en revanche appuyés des travaux récents de l'équipe de Randy Fishman qui ont montré que lorsque l'on prend en compte l'anisotropie magnétique pour prédire les modes de magnons, il y a une levée de dégénérescence des branches. Ces calculs théoriques basés sur une approche hamiltonienne permettent de reproduire les énergies des modes d'excitations de la cycloïde de spin mesurées expérimentalement avec beaucoup plus de précision. Nous avons ainsi associé les pics Raman de basse énergie mesurés sous pression aux modes d'excitations magnoniques sur la base des travaux théoriques des références [Fishman, 2013b] et [Nagel, 2013].

4.5 Comparaison entre pression hydrostatique et contrainte épitaxiale

Pour faire le lien avec la transition magnétique observée dans les couches minces sous l'effet de la contrainte épitaxiale, j'ai reporté, en Figure 4.39, la dépendance en pression du paramètre de maille pseudo-cubique a de BiFeO_3 massif (extraite de la référence [Guennou, 2011b]) et les valeurs discrètes, calculées à partir des désaccords de maille avec les substrats des différents échantillons de ce même paramètre de maille (dans le plan d'épitaxie) dans les films minces contraints compressivement.

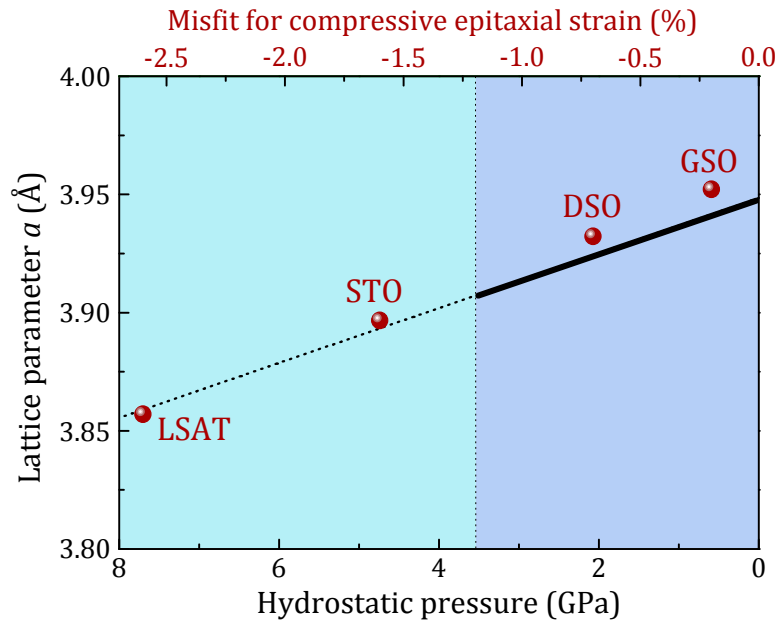


FIGURE 4.39 – Dépendance en pression du paramètre de maille a (dans la représentation pseudo-cubique) de BiFeO_3 massif (ligne noire continue) extraite de la référence [Guennou, 2011b] comparée aux valeurs discrètes (points rouges) dans les films minces de BiFeO_3 pour différents substrats. Les zones en arrière-plan indiquent les plages d'existence de la cycloïde antiferromagnétique (bleu clair) et de l'ordre antiferromagnétique homogène (vert clair) dans les monocristaux. Pour les films minces, la structure reste $R3c$ sur toute la plage de contraintes tandis que pour les cristaux 3D, la zone bleue (jusqu'à 3.5 GPa) est dans la phase $R3c$ tandis que la zone verte correspond aux phases $O1$, $O2$ et $O3$.

Le paramètre de maille pseudo-cubique a des monocristaux sous une pression hydrostatique de 3.5 GPa, à laquelle survient la première transition structurale et la destruction de la cycloïde, correspond à celui des films minces synthétisé avec un désaccord de maille de -1.2%. Il s'avère que c'est également la contrainte épitaxiale pour laquelle la transition magnétique observée dans les films est prédite, d'après les calculs théoriques décrits dans la section pré-

cédente. Néanmoins, le comportement sous contrainte des films et du composé massif diffère en ce qui concerne la structure puisqu'aucune transition structurale n'est observée pour les films en dessous de -4.5% de désaccord de maille.

La nature même de la contrainte diffère puisque la pression hydrostatique est appliquée de façon isotrope tandis que la contrainte épitaxiale est une contrainte bidirectionnelle cantonnée au plan d'épitaxie. On voit d'ailleurs bien que la structure de BiFeO_3 ne répond pas de manière analogue aux deux types de contrainte²². La pression hydrostatique, par ailleurs, permet d'avoir accès à une variation continue des paramètres de maille, contrairement à la contrainte épitaxiale qui, de par sa nature, ne peut varier que de façon discrète dans les couches minces.

4.6 Conclusion

Les travaux que j'ai pu mener durant cette thèse m'ont amenée à étudier en détail l'influence de la contrainte sur les excitations magnétiques de la ferrite de bismuth BiFeO_3 .

Dans les couches minces, contraintes épitaxialement grâce au désaccord de maille avec le substrat, la contrainte modifie fortement la structure magnétique. En effet, à basse contrainte compressive, un ordre cycloïdal antiferromagnétique similaire à celui qui est présent dans le composé massif, se propageant dans la direction $[1-10]$ est observé. Lorsque la contrainte (compressive) augmente et dépasse le seuil de -1.7% de désaccord de maille, la cycloïde disparaît et laisse place à un ordre antiferromagnétique homogène canté dans lequel les spins portés par les ions Fe^{3+} sont parallèles à l'axe $[110]$ du pseudo-cube. Pour des contraintes épitaxiales en extension (c'est à dire pour des films synthétisés sur des substrats ayant un paramètre de maille plus important), un ordre cycloïdal est également observé à basse contrainte. Cet ordre n'est pas tout à fait similaire à celui du bulk puisque la longueur d'onde de cette cycloïde, qui se propage dans la direction $[110]$, est augmentée d'un facteur 1.22. Lorsqu'on augmente encore le paramètre de maille du substrat, et quand le désaccord dépasse la valeur seuil de 0.9%, cet ordre cycloïdal disparaît et un ordre antiferromagnétique canté apparaît. Dans cet ordre antiferromagnétique, les moments magnétiques des atomes de fer tendent à être parallèles à la direction $[011]$ lorsque la contrainte augmente. Ces résultats découlent d'une collaboration entre plusieurs équipes d'expérimentateurs et de théoriciens et tant les différentes mesures expérimentales que les deux approches théoriques sont en excellent accord entre elles et convergent pour construire un diagramme de phase magnétique des couches minces de BiFeO_3 en fonction des contraintes épitaxiales.

L'application d'un champ magnétique sur ces films minces détruit également l'ordre cycloïdal lorsque l'intensité du champ appliqué dépasse une valeur critique dépendant du substrat. Nous avons pu vérifier que les cycloïdes présentes dans les trois échantillons faiblement

22. Une étude des modes de phonons dans les films minces et leur comparaison avec ceux observés dans le composé massif sous pression hydrostatique aurait été intéressante, mais il serait nécessaire pour cela de s'affranchir complètement du signal des substrats (présentant également des modes de phonons), travail que je n'ai pas eu l'occasion d'effectuer durant cette thèse.

contraints sont de moins en moins robustes à mesure que la contrainte épitaxiale augmente : l'intensité du champ magnétique critique nécessaire à la destruction de la cycloïde diminue lorsque le désaccord de maille du film avec le substrat augmente. Des calculs théoriques d'énergie libre sont en cours pour reproduire nos mesures et prédire le diagramme de phase des films minces sous champ magnétique et sous contrainte épitaxiale.

Dans le composé massif, la pression hydrostatique, appliquée de façon isotrope, impacte fortement la structure et la magnétisme. En effet, cinq phases structurales successives sont observées expérimentalement lorsque la pression augmente : la phase rhomboédrique (R3c) bien connue subsiste jusqu'à 3.5 GPa, la phase orthorhombique centrosymétrique (Pnma) décrite dans la littérature est observée à partir de 10 GPa et trois phases orthorhombiques intermédiaires apparaissent à 3.5, 5.5 et 7 GPa. Des calculs de hamiltonien effectif reproduisent ces phases, à l'exception de l'une des phases orthorhombiques intermédiaires, nous donnant des informations précieuses sur les orientations des octaèdres des oxygènes. Notre dispositif expérimental nous permettant d'accéder à des excitations de très basses énergies (< 0.5 meV), nous avons pu observer de nouveaux modes de phonons (Bi-O) nous permettant de mieux déterminer les pressions de ces transitions structurales. Nous avons également été capables d'accéder aux excitations magnoniques et de suivre simultanément, pour la première fois, l'évolution de l'ordre magnétique et de la structure sous pression. La cycloïde de spins existe dans toute la phase R3c et nous avons suivi la dispersion sous pression des modes d'excitations de l'onde de spin dans cette phase. Au delà de la première transition structurale, à 3.5 GPa, la cycloïde est détruite et un ordre antiferromagnétique homogène apparaît. La combinaison de nos mesures avec des calculs de type Ginzburg-Landau et avec les informations sur la structure extraites des calculs de hamiltonien effectif nous ont permis de reproduire théoriquement, avec un bon accord, l'évolution des modes magnétiques sous pression. Des calculs *ab-initio* pour prédire précisément l'évolution des modes de phonons de basse énergie sous pression est en cours et devrait nous permettre clarifier les phases structurales orthorhombiques intermédiaires.

Chapitre 5

Manganites de Terres Rares hexagonales : h-RMnO₃

5.1 Introduction : présentation des manganites de Terre Rares hexagonales

Les manganites de terre rares, RMnO₃, sont l'une des familles de matériaux multiferroïques les plus étudiées. Il existe en effet de nombreux composés RMnO₃ dont les propriétés, structurales et multiferroïques, diffèrent en fonction de la terre rare qui les compose.

Structure cristallographique

Les manganites de terre rares cristallisent dans des structures qui sont soit de type pérovskites orthorhombiques (de groupe d'espace Pbnm), pour les ions terre rare de large rayon comme La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd et Tb, soit dans des structures hexagonales (de groupe d'espace P6₃cm), pour des espèces chimiques de terre rares de plus faible rayon ionique, comme c'est le cas pour Er, Tm, Yb, Lu, In et Sc. Les terre rares Dy, Y et Ho ont pour particularité de pouvoir donner des manganites dont la structure peut être hexagonale ou orthorhombique en fonction des conditions de cristallisation [Fiebig, 2005, Cheong, 2007, Park, 2003].

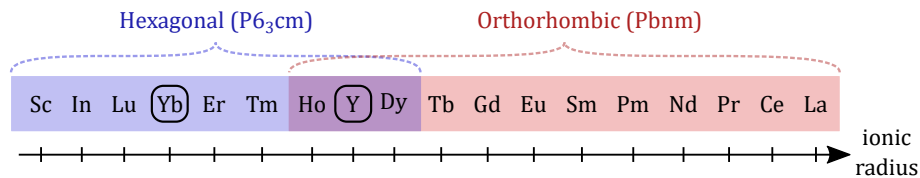


FIGURE 5.1 – Evolution de la structure stabilisée par les composés RMnO₃ en fonction du rayon de la terre rare. La structure des composés intermédiaires (DyMnO₃, HoMnO₃ et YMnO₃) est dépendante des conditions de synthèse.

La structure des manganites hexagonales, comme le sont YbMnO_3 et h-YMnO_3 , a été caractérisée dans les années 1960 par Bertaut qui en a déterminé le groupe d'espace ($\text{P6}_3\text{cm}$) par diffraction de neutrons [Bertaut, 1963, Bertaut, 1964]. Des plans contenant les terre rares (plans R-O) sont empilés le long de l'axe d'ordre 3 de la structure hexagonale et intercalés entre les plans qui contiennent les manganèses (plans Mn-O). L'empilement de ces plans Mn-O et R-O le long de l'axe c est montré en Figure 5.2.a.

Les manganèses sont organisés en un réseau triangulaire dans les plans Mn-O (Fig. 5.2.b) et les oxygènes forment une bipyramide à base triangulaire autour de chacun d'eux, trois oxygènes (O_3 , O_4 et O_5) de la base de cette bipyramide appartiennent au plan Mn-O tandis que les oxygènes apicaux (O_1 et O_2) sont situés dans les plans contenant les terre rares. Les ions terre rare occupent quant à eux, au sein des plans R-O, deux sites cristallographiques distincts R(4b) et R(2a) (aux positions de Wyckoff respectives 4b et 2a) [Muñoz, 2000].

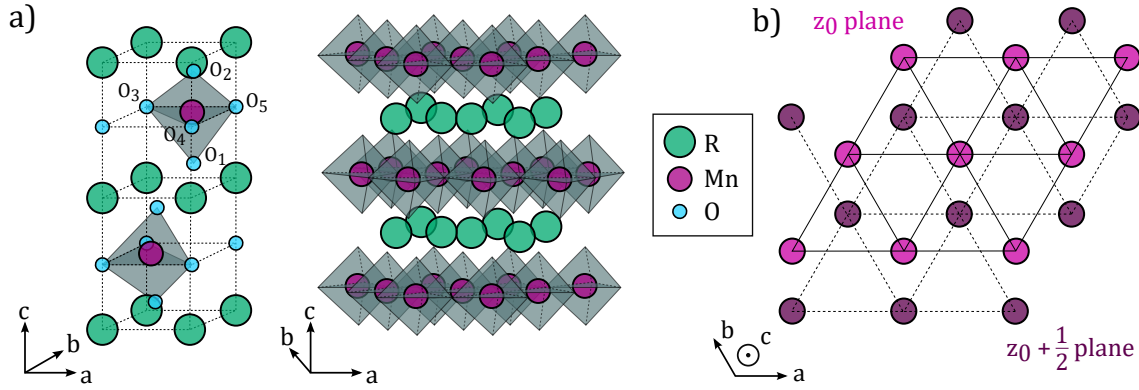


FIGURE 5.2 – Structure générale des manganites de terre rares hexagonales : **(a)** vue de l'empilement des plans Mn-O et R-O le long de l'axe c et **(b)** vue perpendiculaire de l'arrangement triangulaire des plans Mn-O.

Ferroélectricité

Les manganites hexagonales possèdent un ordre ferroélectrique qui apparaît à hautes températures, pour des températures de transition en général supérieures 800 K [Lorenz, 2013] sous l'effet d'une transition structurale.

Au dessus de la transition ($T > 800\text{K}$), ces composés cristallisent dans le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [Van Aken, 2004] dans lequel les oxygènes O_3 , O_4 et O_5 sont dans le même plan que les manganèses. A la transition, les bipyramides MnO_5 s'inclinent légèrement, ce qui fait sortir les oxygènes des plans Mn-O, et les ions de terre rares se déplacent le long de l'axe c . La combinaison de ces déplacements permet aux oxygènes des plans Mn-O et aux ions terre-rares de former des dipôles électriques responsables de l'apparition de la ferroélectricité [Alonso, 2000, Jeong, 2012].

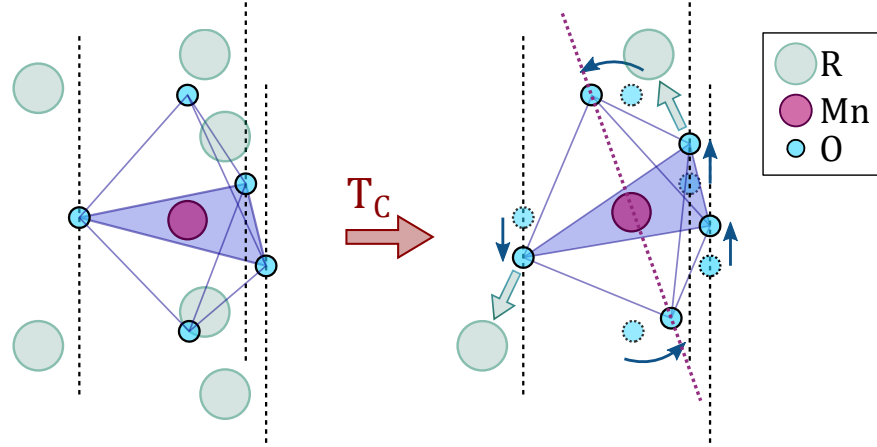


FIGURE 5.3 – Exemple de ferroélectricité d’origine géométrique dans $h\text{-RMnO}_3$: le basculement de la bipyramide tétraédrique MnO_5 génère une polarisation électrique provenant de l’apparition de dipôles R-O (flèches vertes).

Les composés $h\text{-RMnO}_3$ sont donc des ferroélectriques impropres pour lesquels la ferroélectricité est induite par une modification de la structure cristalline. Aucune autre transition structurale n’a été observée en dessous de $T_C \simeq 800$ K dans ces composés.

Structure magnétique

Les manganites hexagonales peuvent posséder plusieurs ordres antiferromagnétiques qui apparaissent à plus basses température. Deux réseaux sont susceptibles de s’orienter magnétiquement dans ces composés. Le réseau triangulaire formé par les manganèses s’ordonne avec une température de transition en général inférieure à 100 K [Lorenz, 2013], et, dans les composés où la terre rare est une espèce magnétique, le réseau formé par les ions terre-rares peut s’ordonner à des températures très basses généralement inférieures à 5 K, comme c’est le cas dans $h\text{-HoMnO}_3$, ErMnO_3 et YbMnO_3 [Yen, 2007].

Le réseau formé par les ions manganèses est un réseau triangulaire, siège d’une frustration magnétique, qui s’ordonne antiferromagnétiquement dans une structure à 120° dans les plans (a,b) en dessous d’une température de Néel magnétique ($T_{N(\text{Mn})} \lesssim 100$ K). Cette mise en ordre est tridimensionnelle, ce qui traduit l’existence de couplages planaires, au sein des plans Mn-O, mais également interplanaires, entre plans Mn-O adjacents. Six structures magnétiques associées aux ions manganèses sont compatibles avec le groupe d’espace $P6_3\text{cm}$ [Brown, 2006]. Ces configurations sont montrées en Figure 5.4.

Le réseau des terre rares peut également s’ordonner magnétiquement comme c’est par exemple le cas dans HoMnO_3 et YbMnO_3 où le site R(4b) de la terre rare s’ordonne à très basses températures (< 5 K) [Muñoz, 2001, Fabréges, 2008].

Cependant, la nature des interactions contrôlant la structure magnétique dans les manganites hexagonales $h\text{-RMnO}_3$ est encore mal connue et on observe de grandes variations de configuration magnétique d’un composé à l’autre. Par exemple, les moments magnétiques

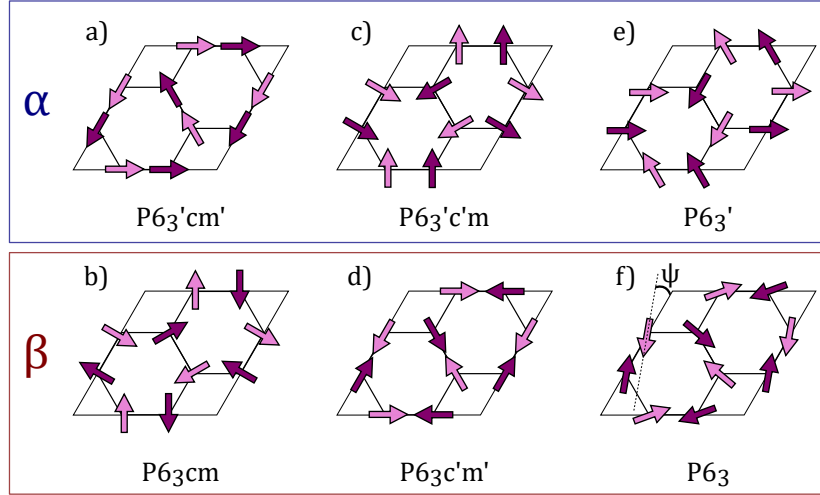


FIGURE 5.4 – Schéma des configurations magnétiques à 120° accessibles aux ions Mn^{3+} dans les manganites RMnO_3 hexagonales.

des atomes de Manganèse sont perpendiculaires aux axes cristallographiques a et b et leur organisation dans les plans est antiparallèle dans h-HoMnO_3 [Muñoz, 2001, Fiebig, 2002] et parallèle dans h-YbMnO_3 [Fabrèges, 2008]. La stabilité d'une configuration plutôt qu'une autre et la nature des ondes de spin sont donc encore à comprendre.

5.1.1 Couplages multiferroïques

Dans certains composés h-RMnO_3 (comme YMnO_3 ou LuMnO_3), la constante diélectrique et la susceptibilité électrique subissent un saut à la température de Néel magnétique [Lorenz, 2004, Iwata, 1998, Katsufuji, 2001]. On peut supposer que ces sauts sont couplés à une anomalie dans la polarisation ferroélectrique et à un déplacement des ions à T_N . De tels déplacements ont été observés dans LuMnO_3 [Lee, 2008]. Il a été montré que ces déplacements ont lieu sans changement de groupe d'espace et qu'il ne s'agit donc pas à proprement parler d'une transition de phase cristallographique puisqu'aucune symétrie n'est brisée, mais d'une transition dite isostructurale.

La magnétostriction qui couple les phonons aux spins permet également d'induire des déplacements atomiques susceptibles de rendre compte des couplages entre l'ordre magnétique et le réseau [Kawasaki, 1963]. Le couplage magnétostrictif ne couple pas les spins voisins entre eux comme le fait l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya mais couple uniquement la position et le spin d'un ion donné. La magnétostriction peut donc induire les déplacements atomiques observés lors de l'ordonnement des spins à T_N . Cependant, aucune évidence expérimentale n'a permis d'attribuer ces déplacements à un couplage spin-phonon et la question de l'origine microscopique de cette transition isostructurale à T_N reste encore ouverte.

Afin de comprendre les mécanismes à l'origine du couplage entre les spins et le réseau dans les manganites hexagonales, plusieurs études par diffusion inélastique de neutrons ont été

effectuées. En effet, dans un modèle simple, la magnétostriction donne lieu à une interaction résonante, se traduisant par une hybridation des excitations de spin et de réseau d'énergies équivalentes pouvant être mesurées par diffusion inélastique de neutrons.

Dans ces systèmes une hybridation est rendue possible entre une onde de spin et un mode de phonon acoustique. L'évolution de la dispersion d'un tel phonon en fonction de la température a été mesurée par Petit *et al.* [Petit, 2007]. Ces mesures montrent l'ouverture d'un gap au passage de la température de Néel dans la dispersion du phonon acoustique. Cette observation est en accord avec une interprétation dans le cadre de la magnétostriction.

L'étude plus détaillée de cette dispersion montre cependant que le gap observé ne s'ouvre pas au point de croisement avec les ondes de spin. De plus les ondes de spin ne présentent pas de gap bien qu'il soit prévu par le calcul. Cette étude montre qu'il existe également dans les composés hexagonaux une réponse du réseau à T_N qui reste encore à caractériser et dont l'interprétation est encore à effectuer afin de déterminer précisément l'origine du couplage multiferroïque dans cette classe de composés.

5.2 Etude des excitations de spin et de réseau dans YbMnO_3

5.2.1 Présentation du composé

La manganite hexagonale d'Ytterbium est un composé h-RMnO_3 particulier dans lequel la terre rare (Yb) est une espèce magnétique. Les excitations magnétiques et phononiques de ce composé, sous diverses formes, ont été largement étudiées. La structure magnétique d'échantillons polycristallins de h-YbMnO_3 a été étudiée par spectroscopie infrarouge [Diviš, 2008], diffusion inélastique de neutrons [Fabrèges, 2008], spectroscopie Mössbauer [Fabrèges, 2009] et génération de seconde harmonique [Fiebig, 2003]. Les vibrations du réseau dans YbMnO_3 ont quant à elles été étudiées dans des films minces et des échantillons polycristallins [Fukumura, 2007, Fukumura, 2009]. Cependant, des mesures sur échantillons monocristallins comme celles effectuées durant cette thèse restent absentes de la littérature.

Structure

La manganite d'Ytterbium cristallise dans le groupe d'espace $P6_3\text{cm}$. La maille élémentaire ferroélectrique est montrée en Figure 5.5. Les paramètres de maille à température ambiante (et donc dans la phase ferroélectrique) de YbMnO_3 sont $a = 6.0629(1) \text{ \AA}$ et $c = 11.3529(1) \text{ \AA}$ [Fabrèges, 2010].

Comme dans toutes les manganites hexagonales, la structure de ce composé est formée par des plans successifs, dans les directions (a,b) , de bipyramides MnO_5 inclinées les unes par rapport aux autres (Fig. 5.5.a). Entre ces plans MnO_3 se trouvent des plans contenant les ions terre rare, qui s'empilent selon l'axe c [Muñoz, 2000].

Les bipyramides MnO_5 sont connectées bidimensionnellement les unes aux autres dans les plans (a,b) par les atomes d'oxygène O_3 O_4 et O_5 et ces plans sont reliés entre eux par

les atomes d'oxygènes apicaux O_1 et O_2 des bipyramides. Comme montré en Figure 5.5.b, les ions Mn^{3+} forment un réseau triangulaire dans les plans (a,b) .

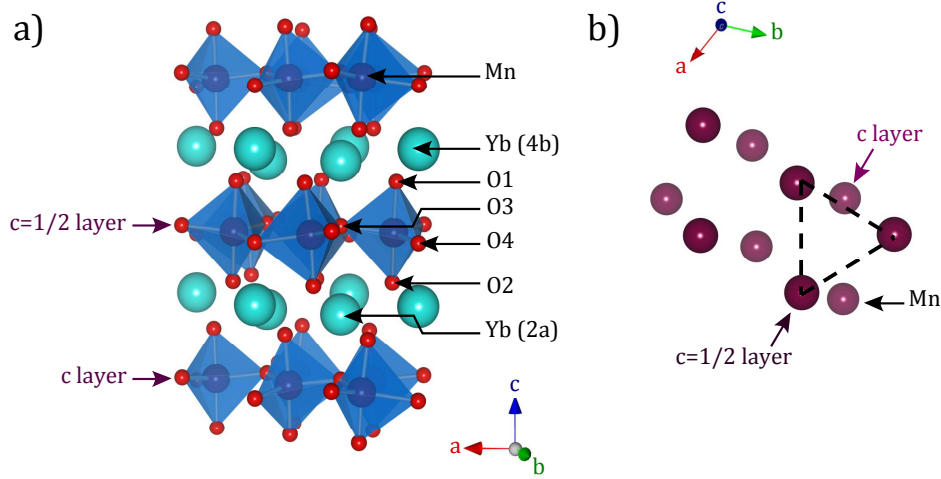


FIGURE 5.5 – Structure de la manganite hexagonale d'Ytterbium : h-YbMnO_3 , dans la phase ferroélectrique $\text{P6}_3\text{cm}$. A gauche, les plans d'atomes d'Ytterbium et les couches de bipyramides MnO_5 empilées selon l'axe c ainsi que les positions de Wyckoff des différents atomes. A droite, organisation des atomes de Manganèse de deux plans adjacents (vue de dessus).

Ordres ferroïques

En dessous d'environ 900 K, le déplacement des ions O_3 , O_4 et O_5 le long de l'axe c , comme montré en Figure 5.3, induit une polarisation ferroélectrique dans YbMnO_3 .

En dessous de la température de Néel magnétique $T_N = 80$ K [Yen, 2007], les moments magnétiques des ions Mn^{3+} s'ordonnent antiferromagnétiquement dans une configuration à 120° (cf. section 5.1) en raison de la frustration magnétique provenant des interactions entre premiers voisins des spins des Mn^{3+} dans le réseau triangulaire (voir Figure 5.5). En l'absence de champ magnétique, la structure magnétique des ions Mn^{3+} dans YbMnO_3 est de type B_2 , ce qui correspond au groupe d'espace magnétique $\text{P6}_3\text{c}'\text{m}'$ schématisé en Figure 5.4.d. L'application d'un champ magnétique permanent le long de l'axe c fait transiter cette structure magnétique vers le groupe d'espace $\text{P6}_3'\text{c}'\text{m}$ (type A_2) [Fiebig, 2003].

Dans YbMnO_3 , la terre rare, Yb, est également une espèce magnétique et les moments des atomes d'Ytterbium des sites 4b se couplent antiferromagnétiquement à l'intérieur des plans de terre rare en même temps que les manganèses à $T_N = 80$ K. Les couches c et $c = +\frac{1}{2}$ sont couplées ferromagnétiquement entre elles. Les atomes d'Ytterbium des sites 2a s'ordonnent, eux, en dessous de 3.5 K avec des moments magnétiques beaucoup plus faibles [Fabrèges, 2008, Fiebig, 2003]. La référence [Fabrèges, 2008] montre que les moments magnétiques des $\text{Yb}(4b)$ s'ordonnent à cause du champ moléculaire des Mn tandis que les

moments des Yb(2a) s'ordonnent à travers des interactions Yb-Yb, d'où les températures de transitions magnétiques différentes.

5.2.2 Échantillons, détails expérimentaux

Les échantillons monocristallins étudiés ici ont été synthétisés à l'université de Rutgers dans l'équipe de Sang-Wook Cheong par la technique de croissance par flux à haute température [Choi, 2010]. Ils se présentent sous la forme de plaquettes de taille millimétrique de 0.1 mm d'épaisseur environ, dont la surface est perpendiculaire à l'axe c . Pour obtenir des spectres en rétrodiffusion selon c et selon a nous avons mesuré respectivement la surface et la tranche de nos échantillons.

Afin d'obtenir une surface de très haute qualité, nécessaire pour nos mesures optiques, les cristaux sont polis à 1 μm puis 0.1 μm . Une photo de la surface d'un de nos échantillons obtenue après préparation est montrée en Figure 5.6.

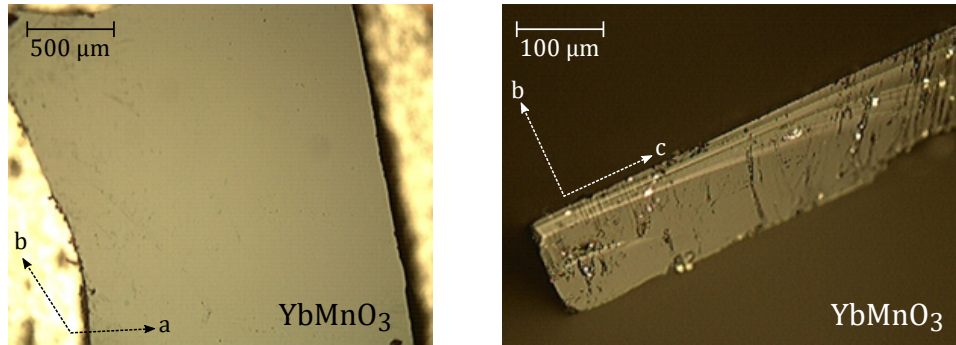


FIGURE 5.6 – Photo d'un échantillon monocristallin de YbMnO_3 après préparation. Les axes cristallins sont représentés en pointillés.

Pour nos mesures Raman, nous avons utilisé les raie verte et rouge, respectivement à 514 nm et 647.1 nm, du laser gaz Ar-Kr (la raie utilisée est indiquée dans les légendes des figures). Le spectromètre T64000 Jobin-Yvon est utilisé en configuration triple soustractive avec les réseaux 1800 traits.

5.2.3 Etude de la dynamique du réseau

Modes de phonons et règles de sélection

Les modes de vibration phononiques détectés par spectroscopie Raman dépendent de la symétrie du cristal. Cette dernière détermine les éléments de matrice du tenseur Raman que le choix des polarisations de la lumière incidente et de la lumière diffusée permet de contracter. La représentation irréductible des modes normaux dans notre système (YbMnO_3) nous donne 60 modes de phonons au point Γ :

$$10 A_1 + 15 A_2 + 10 B_1 + 5 B_2 + 15 E_1 + 15 E_2 \quad (5.1)$$

Toutes nos mesures Raman ont été faites en configuration de rétro-diffusion (avec le vecteur d'onde de la lumière incidente antiparallèle à celui de la lumière diffusée). La Table 5.1 donne les règles de sélection des différentes symétries en fonction de l'orientation de nos échantillons.

TABLE 5.1 – Règles de sélection Raman pour les différentes configurations de polarisations et en rétrodiffusion.

Configuration de polarisation	Symétries sondées		
$Y^*(ZZ)\bar{Y}^*$	$A_1(\text{TO})$	-	E_2
$Y^*(ZX)\bar{Y}^*$	-	E_1	-
$Z^*(XX)\bar{Z}^*$	$A_1(\text{LO})$	-	E_2
$Z^*(XY)\bar{Z}^*$	-	-	E_2

Les modes de symétries E_1 et E_2 purs sont obtenus respectivement dans les configurations¹ $Y(ZX)\bar{Y}$ et $Z(XY)\bar{Z}$. Les modes A_1 sont déduit des configurations parallèles : les configurations $Y(ZZ)\bar{Y}$ et $Z(XX)\bar{Z}$ permettent de mesurer respectivement les modes de symétries $A_1(\text{TO})+E_2$ et $A_1(\text{LO})+E_2$. Les modes de symétries A_1 et E_1 pouvant induire un moment dipolaire non-nul parallèlement et perpendiculairement à la direction de propagation des phonons, un dédoublement des modes LO-TO est attendu pour ces symétries.

La Figure 5.7 montre les spectres Raman à partir des échantillons monocristallins de YbMnO₃ mesurés dans les configurations $Y(ZZ)\bar{Y}$ (spectre a), $Y(ZX)\bar{Y}$ (spectre b), $Z(XX)\bar{Z}$ (spectres c et e) et $Z(XY)\bar{Z}$. En nous appuyant sur les règles de sélection Raman données plus haut, nous avons identifié 9 modes A_1 , 5 modes E_1 et 11 modes E_2 , leurs énergies sont détaillées dans la Table 5.2.

Les fréquences à 10 K des modes de phonons que nous avons mesurés sont reportés dans la Table 5.2 et sont comparés avec des résultats précédemment obtenus dans la littérature. A notre connaissance, avant cette étude, les modes de phonons dans YbMnO₃ n'avaient été observés que dans des films minces et des échantillons polycristallins par l'équipe de H. Harima [Fukumura, 2007, Fukumura, 2009]². L'attribution des directions et du sens des déplacements atomiques associés à ces différents modes est basée sur les références [Iliev, 1997] et [Litvinchuk, 2004].

Nous avons observé un léger dédoublement LO-TO des modes A_1 , attendu pour cette famille de manganites.

On peut noter, dans la Figure 5.7, que l'intensité du mode A_1 à 678 cm⁻¹ est très importante comparée à celles des autres modes de phonons. Ce mode est lié au mouvement

1. notations de Porto, cf. Chapitre 2, section 2.4 (pp 46-47) et réf. [Porto, 1966]

2. Ce sont donc avec leurs mesures que la comparaison est faite en Table 5.2.

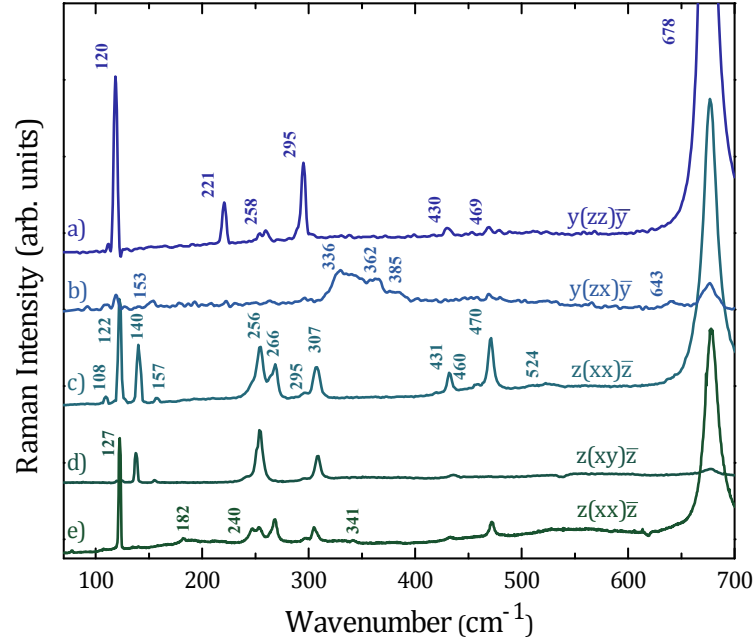


FIGURE 5.7 – Spectres Raman dans la gamme spectrale 60-700 cm^{-1} obtenus pour différentes configurations de polarisations. Les spectres **a)** et **b)** ont été obtenus en configuration de rétro-diffusion selon l’axe y et les spectres **c)**, **d)** et **e)** ont été obtenus en rétro-diffusion selon l’axe z du cristal. Les spectres **a)** à **d)** ont été obtenus en excitant avec la raie à 514 nm d’un laser Ar-Kr, tandis que le spectre **e)** a été obtenu en excitant l’échantillon dans le rouge à 647 nm.

des atomes d’oxygène apicaux (O_1 et O_2) le long de la direction de la polarisation (selon l’axe c) et est donc directement connecté à la polarisation ferroélectrique de YbMnO_3 .

Afin d’étudier l’influence des transitions de phase et en particulier de la transition magnétique à $T_N = 80$ K sur les vibrations du réseau, nous avons suivi les modes de phonons en température.

Dépendance en température

La dépendance en température entre 7 K et 300 K des spectres Raman entre 60 et 750 cm^{-1} obtenus dans la configuration $Z(XX)\bar{Z}$ est présentée en Figure 5.8.a. Le comportement en température des fréquences de plusieurs des modes A_1 et E_2 , normalisées par leur valeur à 7 K, est reporté en Figure 5.8.b. Quand la température augmente les modes de phonons ont tendance à ramollir (i.e. décroître en énergie) à cause de la dilatation de la maille cristalline. C’est bien ce qui est observé ici : à l’exception du mode à A_1 à 678 cm^{-1} tous les modes de phonons reportés en Figure 5.8.b ont de plus grandes fréquences à basse température. On observe également que le mode E_2 à 256 cm^{-1} présente un décalage de fréquence en température beaucoup plus important que le comportement moyen des autres

TABLE 5.2 – Fréquences des modes de phonons de symétries A₁, E₁ and E₂ (en cm⁻¹) mesurés dans YbMnO₃ et description des déplacements atomiques associés.

Mode	Fukumura et al. [Fukumura, 2007]	Ce travail (LO/TO)	Direction du plus grand déplacement atomique
A ₁	-	109/-	+Z(Yb ₁), -Z(Yb ₂)
	120	122/120	Rot x,y (MnO ₅)
	-	191/-	+Z(Yb ₁ , Yb ₂), -Z(Mn)
	-	247/221	X(Mn), Z(O ₃)
	262	266/258	+Z(O ₃), -Z(O ₄)
			+X,Y(O ₂), -X,Y(O ₁)
	432	432/430	+Z(O ₄ , O ₃), -Z(Mn)
	470	470/469	+X,Y(O ₁ , O ₂), -X,Y(Mn)
	520	524/-	+Z(O ₁ , O ₂), -Z(Mn)
	677	678/678	+Z(O ₁), -Z(O ₂)
E ₁	-	152	+X,Y(Yb ₁), -X,Y(Yb ₂)
	-	336	+X,Y(O ₁ , O ₂ , O ₃)
			-X,Y(O ₄ , Mn)
	360	362	+X,Y(O ₁), -X,Y(O ₂)
	-	384	+X,Y(O ₁), -X,Y(O ₂)
	-	643	X,Y(O ₃), -X,Y(O ₄)
E ₂	-	77.5	X,Y(Yb ₁ , Yb ₂ , Mn)
	-	127	+X,Y(Mn, O ₄ , O ₃)
			-X,Y(Yb ₁ , Yb ₂)
	139	140	+X,Y(Yb ₁), -X,Y(Yb ₂)
	156	157	+X,Y(Yb ₂), -X,Y(Yb ₁)
	-	182	-
	252	256	+X,Y(Mn), -X,Y(O ₂ , O ₃)
	-	296	Z(Mn, O ₁ , O ₂)
	305	307	Z(O ₁ , O ₂), +X,Y(O ₄)
	-	341	+X,Y(O ₁ , O ₂ , O ₃ , O ₄)
			-X,Y(Mn)
	-	419	+X,Y(O ₁ , O ₄), -X,Y(O ₁ , Mn)
	-	457.5	+X,Y(O ₄), -X,Y(O ₁ , Mn)

modes. Les fréquences de ces deux modes en fonction de la température sont montrées à la Figure 5.9.

La fréquence du mode E₂ à 256 cm⁻¹ présente un changement de pente abrupt autour de la température de Néel (Fig. 5.9.a). Des anomalies similaires ont été observées dans les films minces et les échantillons polycristallins de YbMnO₃ [Fukumura, 2007, Fukumura, 2009]

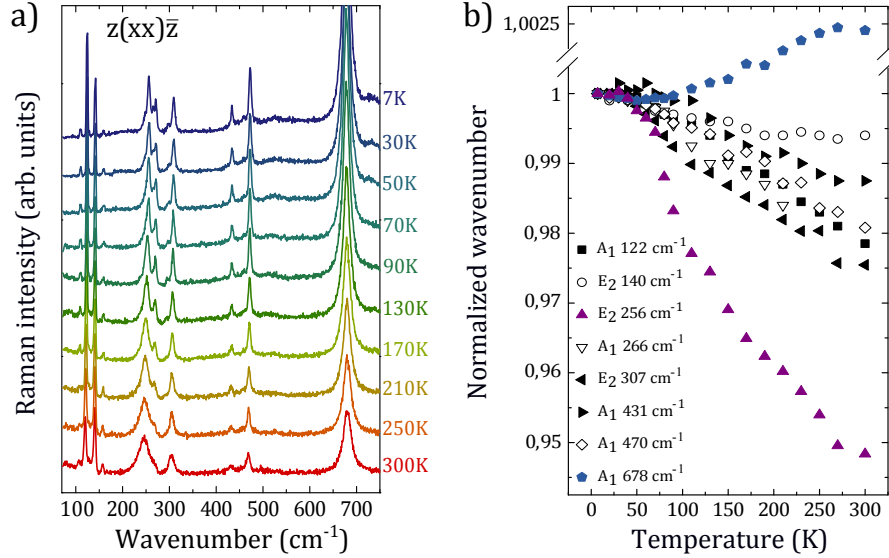


FIGURE 5.8 – (a) Spectres Raman de 7 à 300 K dans la configuration $Z(XX)\bar{Z}$. (b) Evolution en température de la fréquence normalisée à 7 K de 5 modes A1 et de 3 modes E2.

et dans des composés isomorphes comme HoMnO_3 et YMnO_3 [Vermette, 2008, Vermette, 2010]. Ce mode E_2 est associé au déplacement relatifs des ions manganèses et oxygènes dans le plan (a,b) (cf. Table 5.2) et il module les angles des liaisons Mn-O-Mn dans le plan (a,b) et l'interaction de super-échange Mn-Mn intraplan. En conséquence, son durcissement en fréquence en dessous de T_N est caractéristique d'un couplage spin-phonon dans la phase magnétiquement ordonnée.

La fréquence du mode A_1 à 678 cm^{-1} présente un amollissement à la transition magnétique suivi par un durcissement à basse température (Fig 5.9.b). Ce résultat diffère de ce qui a été mesuré dans les polycristaux de YbMnO_3 où la fréquence de ce mode est constante jusqu'à 150 K lorsque la température décroît et présente un amollissement jusqu'à 10 K sans changement notable autour de T_N . Ce mode est lié au déplacement relatif des oxygènes apicaux le long de l'axe c . Il module les angles des liaisons Mn-O-O-Mn et ainsi l'interaction Mn-Mn entre les plans adjacents de manganèses. Cette interaction est due aux chemins de super-super-échange passant par les atomes apicaux et gouverne l'ordre magnétique tridimensionnel qui apparaît en dessous de T_N . L'amollissement partiel à T_N de ce mode A_1 mettant en jeu ces oxygènes apicaux souligne le lien structurel entre l'ordre ferroélectrique et l'ordre magnétique dans ce composé : en effet, le déplacement des oxygènes apicaux hors des plans Yb-O est lié à l'apparition de la ferroélectricité.

5.2.4 Excitations magnétiques

La Figure 5.10.a montre les spectres Raman des basses énergies mesurés à 7 K. On y observe 5 pics : P_1 à 8.9 cm^{-1} , P_2 à 23.8 cm^{-1} , P_3 à 32.8 cm^{-1} , P_4 à 41 cm^{-1} et P_5 à 53

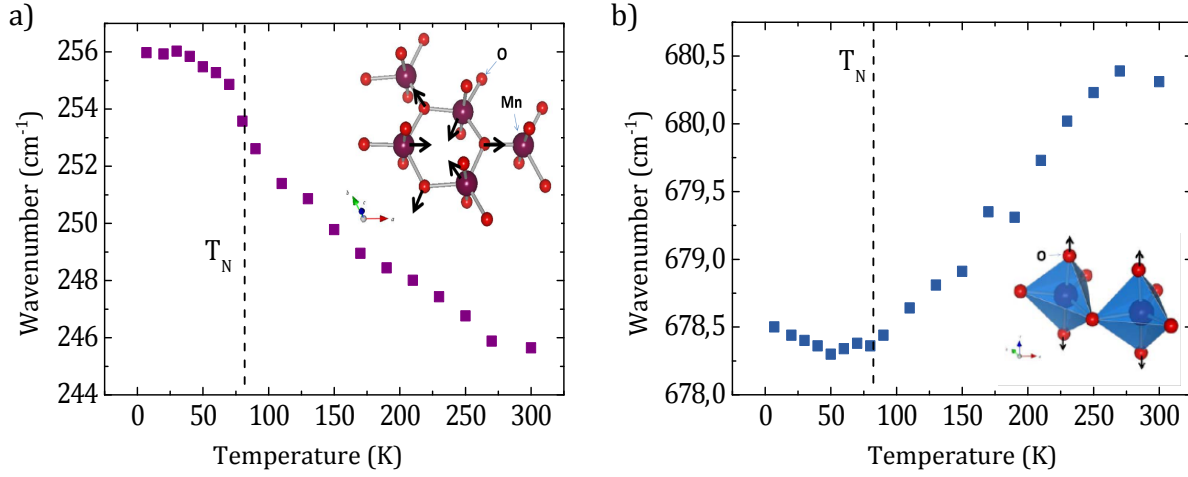


FIGURE 5.9 – Evolution en température des fréquences normalisées à 7 K du mode E2 à 256 cm⁻¹ (a) et du mode A1 à 678 cm⁻¹ (b).

cm⁻¹. L'insert de la Figure 5.10.a montre un zoom de la région où les pics P₃, P₄ et P₅ sont observés.

Aucun mode de phonon n'est prédit en dessous de 70 cm⁻¹. La spectroscopie Raman est une sonde de centre de zone pour les processus à une excitation, de bord de zone³ pour les processus à deux excitations et c'est une technique permettant de sonder des excitations de spin et de champ cristallin. Ces pics (Fig. 5.10.a) peuvent donc être attribués à des excitations de spin (soit des magnons) ou à des excitations de champ cristallin.

L'étude de mesures neutrons faites précédemment permet de déterminer l'origine de ces excitations. La Figure 5.10.b représente les relations de dispersion des excitations de spin le long des directions $q = (1,0,k)$ et $q = (k,0,0)$ de l'espace réciproque tirées de la référence [Fabrèges, 2008]. La courbe non dispersive à 9.3 cm⁻¹ correspond au dédoublement du doublet fondamental du champ cristallin des ions Yb(4b) sous l'effet du champ cristallin du Manganèse. En effet, les ions Yb(4b) ont un nombre impair d'électrons sur leur couche externe et leur état fondamental est donc doublement dégénéré [Kramers, 1930]. Le champ moléculaire des ions manganèse crée un splitting Zeeman de faible intensité et la transition peut alors être observée.

Les branches à 24.8 et 30.6 cm⁻¹ sont associées aux modes de magnons de la structure magnétique des ions Mn³⁺ dans le plan (a,b). Au point Γ , ces deux modes correspondent aux rotations globales, en phase et en opposition de phase, de la configuration à 120 degrés à l'intérieur du plan basal (a,b) (voir Figure 5.15). Le mode à 24.8 cm⁻¹ correspond au gap d'anisotropie uniaxiale dans le plan (a,b). Le mode à 54 cm⁻¹ a été associé aux spins des Mn³⁺ dans les références [Fabrèges, 2009] et [Fabrèges, 2010]. Cette relation de dispersion est quadruplement dégénérée le long de l'axe c .

3. ou en tout cas de zone où les relations de dispersion sont plates ce qui équivaut à une densité d'états plus importante, cf Chapitre 2.

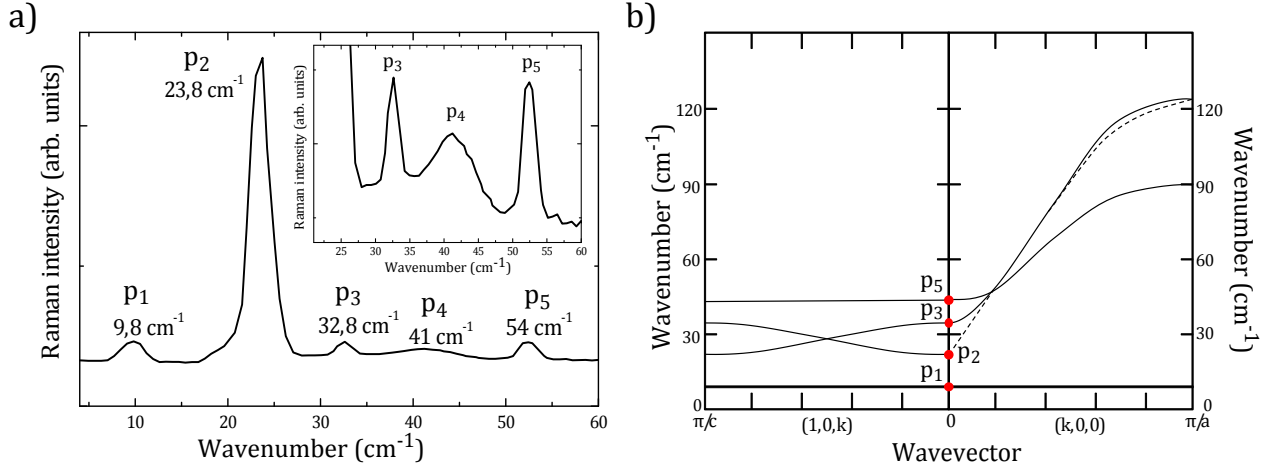


FIGURE 5.10 – **(a)** Spectres Raman des excitations de basses énergies, obtenus à 7 K dans la configuration $Z(XY)\bar{Z}$ [ou $Y(ZX)\bar{Y}$]; **(b)** Relations de dispersion de excitations de champ cristallin et des magnon selon $k = (1,0,k)$ et $k = (k,0,0)$ extraites des références [Fabrèges, 2009] et [Fabrèges, 2010]. Les lignes pointillées représentent les relations de dispersion prédites par la théorie.

Par comparaison des données Raman et neutron des Figures 5.10.a et 5.10.b, le pic Raman P_1 observé à 8.9 cm^{-1} peut être clairement identifié comme l'excitation de champ cristallin à 9.3 cm^{-1} , les pics P_2 , P_3 et P_4 , observés respectivement à 23.8 cm^{-1} , 32.8 cm^{-1} et 53 cm^{-1} , correspondent respectivement à des excitations à un magnon en centre de zone de Brillouin à 24.8 cm^{-1} , 30.6 cm^{-1} et 54 cm^{-1} .

Comportement en température

La dépendance en température des excitations de spin mesurées de 7 à 70 K dans la configuration $Z(XY)\bar{Z}$ est montrée en Figure 5.11. Les quatre pics P_2 , P_3 , P_4 et P_5 disparaissent à l'approche de la température de Néel ($T_N = 80 \text{ K}$) et sont donc liés à la phase magnétique. Ils présentent un durcissement habituel avec la diminution de la température. Le pic P_4 en revanche, présente un comportement inhabituel avec une fréquence quasi-constante lorsqu'on diminue la température. Cette excitation est discutée dans ce qui suit.

L'évolution en fonction de la température des fréquences, normalisées à 7 K, des cinq pics de basses énergies est reportée en Figure 5.12 ainsi que celle des moments magnétiques des ions Yb et Mn tirés de la référence [Fabrèges, 2008]. L'évolution en température de la fréquence du pic P_5 semble en parfait accord avec la variation du moment magnétique des manganèses. Ce mode magnonique peut donc être associé aux excitations de spin des ions Mn^{3+} .

On remarque également que le comportement en fréquence du pic P_2 est proche de celui du moment magnétique de l'Ytterbium. Comme déterminé précédemment par comparaison

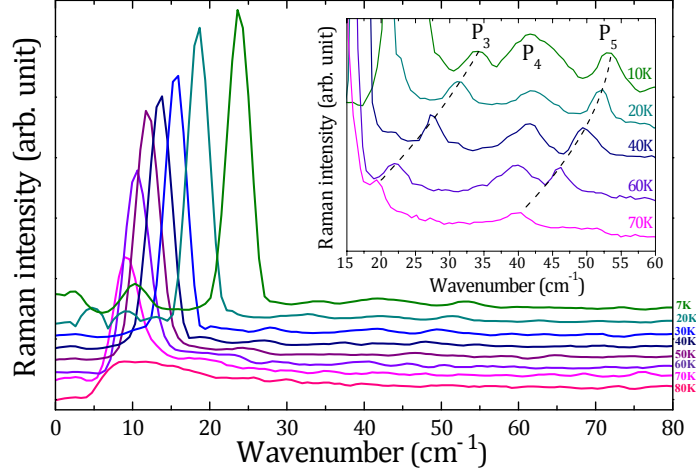


FIGURE 5.11 – Dépendance en température entre 7 et 70 K des spectres Raman dans la région spectrale de basses fréquences 5-80cm⁻¹

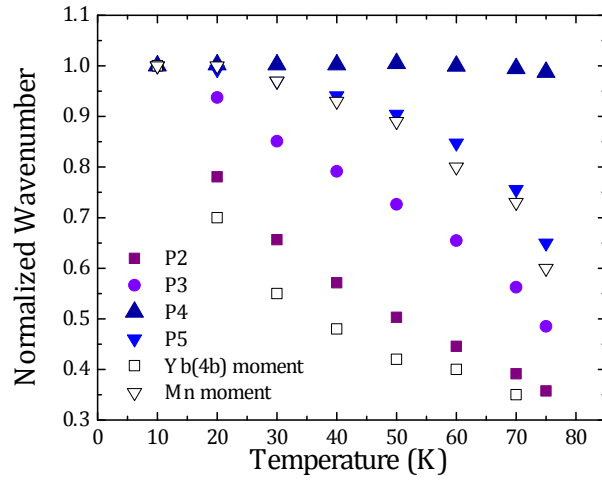


FIGURE 5.12 – Dépendance en température des fréquences (normalisées à 10 K) des différents modes de basses énergies et comparaison avec les moments magnétiques du Manganèse et de l'Ytterbium (en blanc). Les données sur les moments magnétiques des deux espèces magnétiques sont obtenues par combinaison de diffraction neutron sur poudre et de mesures par spectroscopie Mössbauer (ref [Fabrèges, 2009]).

avec les relations de dispersion tirées des mesures neutron, ce pic est la signature du gap d'anisotropie uniaxiale dans le plan (a,b) . Il varie en température de façon similaire au moment des ions $\text{Yb}(4b)^{3+}$, ce qui souligne le rôle du moment des ions $\text{Yb}(4b)^{3+}$ et de l'interaction Yb-Mn dans l'excitation de spin P_2 .

L'excitation P_3 présente un comportement en température intermédiaire entre ceux des moments du Manganèse et de l'Ytterbium (Fig. 5.12) ce qui renforce l'idée d'un couplage Yb-Mn. Les excitations de spin sont le reflet de la structure magnétique et les interactions qui la sous-tendent et ces mesures montrent clairement que l'orientation des spin des ions Mn^{3+} dans le plan (a,b) est fortement influencée par l'interaction entre les ions Ytterbium et Manganèse.

Concentrons-nous maintenant sur l'origine du pic P_4 à 41 cm^{-1} . C'est un pic qui n'existe qu'en dessous de la température de Néel (comme vu en Figure 5.11) et est donc lié à une excitation magnétique. En nous basant sur des mesures neutron nous avons pu déterminer que cette excitation magnétique ne correspondait pas à une excitation à un magnon en centre de zone de Brillouin (Fig. 5.10.b).

Un autre mode provenant des relations de dispersion montrées en Figure 5.10 peut cependant être proposé. Le pic P_4 pourrait correspondre à une excitation à deux magnons avec deux fois l'énergie (23 cm^{-1}) du bord de zone, dans la direction $(1,0,k)$, de l'excitation P_3 . La fréquence expérimentale du maximum du pic P_4 (41 cm^{-1}) n'est pas exactement égale au double de la fréquence du magnon de bord de zone (46 cm^{-1}) mais est inférieure de 5 cm^{-1} (soit 0.6 meV) ce qui pourrait provenir de l'interaction entre les paires d'ondes de spin créées de façon rapprochée.

Comme attendu pour un processus de diffusion du second ordre, la largeur spectrale du pic P_4 est plus grande (environ le double) que celle des autres excitations magnétiques observées dans la Figure 5.10.a. Les excitations magnoniques de bord de zone étant de plus faible longueur d'onde elles sont donc plus sensibles aux ordres magnétiques de courte portée, ce qui expliquerait la sensibilité réduite de la fréquence du mode P_4 à l'approche de la température de Néel du composé (Fig. 5.12).

Mesures sous champ magnétique

Pour mieux évaluer l'impact de la structure magnétique sur les excitations de spin, nous avons étudié le diagramme de phase de YbMnO_3 sous champ magnétique.

Les spectres Raman de basses fréquences sous un champ magnétique perpendiculaire à l'axe c sont montrées en Figure 5.13. Les fréquences des excitations magnétiques sont reportées en fonction de l'intensité du champ magnétique sur la Figure 5.14. La fréquence de l'excitation P_2 est constante sous champ tandis que le mode P_3 voit son énergie décroître à partir de 2 T et croiser celle du mode P_2 aux alentours de 7 T. L'excitation magnétique P_4 disparaît à 2 T. Le pic P_5 se dédouble à 2 T et la fréquence des deux pics résultants augmente et diminue respectivement sous l'effet du champ magnétique au delà de 2 T.

Des mesures par génération de seconde harmonique [Fiebig, 2003] ont montré une transition magnétique (à 10 K) à 2 T entre les configurations de spin B_2 et A_2 comme montrées en Figure 5.15. Notons que contrairement à ce qui est rapporté en référence [Fiebig, 2003], nous

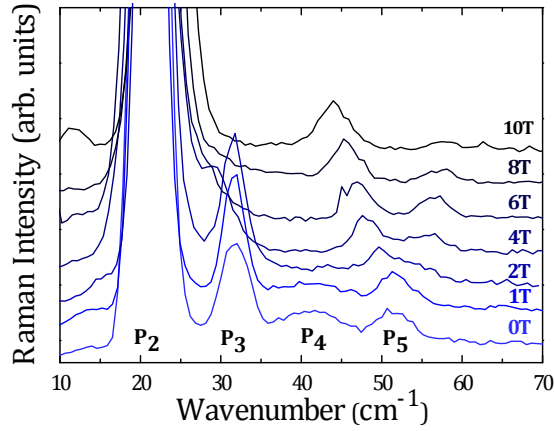


FIGURE 5.13 – Dépendance en champ magnétique, sous l'effet d'un champ parallèle à l'axe c , des spectres Raman de basses énergies obtenus à 10 K dans la configuration $Z(XY)\bar{Z}$.

n'avons pas observé dans nos mesures Raman de domaine d'hystérésis dans le diagramme de phase magnétique sous champ. Les configurations magnétiques B_2 (en dessous de 2 T) et A_2 (au dessus de 2 T) représentent des ordres antiferromagnétiques triangulaires avec un couplage respectivement antiferromagnétique et ferromagnétique entre les plans voisins le long de l'axe c .

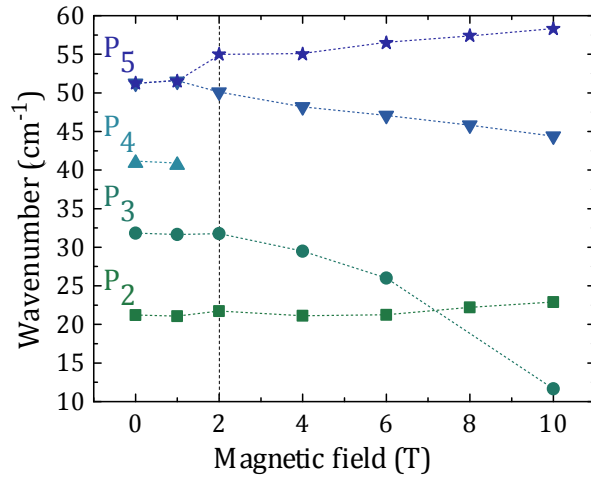


FIGURE 5.14 – Fréquence des excitations P2, P3, P4 et P5 en fonction du champ magnétique.

Le mode de magnon P_5 correspond aux excitations de spin des Mn^{3+} . Il est quadruplement dégénéré le long de l'axe c [Fabrèges, 2008]. Le dédoublement sous champ de ce mode peut être expliqué de la façon suivante : la réorientation des spin des ions Mn^{3+} à 2 T, passant de la configuration magnétique B_2 à la configuration magnétique A_2 , lève partiellement la

dégénérescence de ce mode. Remarquons d'ailleurs que si l'excitation P_5 n'était pas dégénérée à 0 T, le gap maximum entre les courbes non dégénérées (qui correspond à la résolution Raman en fréquence) serait de 0.75 cm^{-1} environ (soit 0.1 meV) et il ne serait pas observable dans nos mesures.

Le second mode de magnon, P_3 , correspond à une excitation de spin influencée par le couplage entre Yb et Mn, comme montré par les dépendances en température reportées en Figure 5.12 et en accord avec la référence [Pailhès, 2009]. Le fort impact du champ magnétique sur l'excitation P_3 nous montre donc que l'interaction de super-échange Mn-O-Yb (passant par les oxygènes apicaux) est impliquée dans la transition de la configuration magnétique B_2 à la configuration A_2 qui intervient à 2 T. Notons qu'il a d'ailleurs été montré [Fiebig, 2001] dans la manganite de terre rare ErMnO_3 , que le diagramme de phase magnétique était gouverné par l'interaction d'échange interplans Er-Mn, ce qui ouvre des portes pour la compréhension de l'influence des couplages R-Mn dans les manganites hexagonales h-RMnO_3 .

Concernant le pic P_4 , il disparaît lors du passage dans la phase magnétique A_2 (Fig. 5.14). Sachant que l'intensité des excitations à deux magnons est essentiellement proportionnelle à la densité d'états de la branche considérée, cette disparition montre que la transition de la phase magnétique B_2 à la phase magnétique A_2 renormalise fortement la densité d'état de bord de zone du magnon associé.

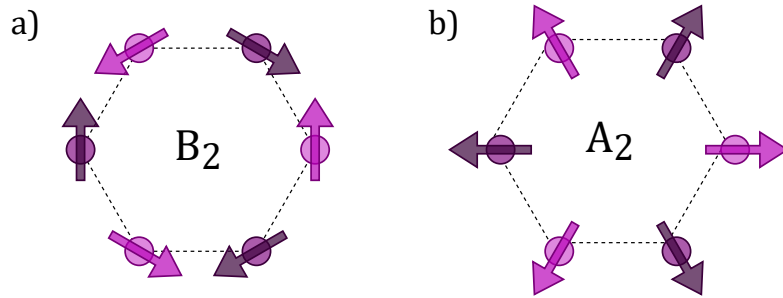


FIGURE 5.15 – Ordres antiferromagnétiques B_2 et A_2 dans h-YbMnO_3 . Les flèches en rose et en violet indiquent la direction des spins des Mn dans les plans $c = 0$ et $c = \frac{1}{2}$ respectivement.

L'interaction magnétique qui domine dans YbMnO_3 est l'interaction de super-échange antiferromagnétique Mn-O-Mn intraplanaire qui est de deux ordres de grandeur plus importante que l'interaction de super-échange Mn-O-O-Mn entre plans voisins le long de l'axe c . Le fait que le mode de phonon A_1 à 678 cm^{-1} présente un amollissement dû aux interactions d'échange Mn-Mn interplan (donc les plus faibles) et que l'interaction de super-échange Mn-O-Yb ait un rôle important dans la transition magnétique que nous observons à 2 T nous montre que le diagramme de phase magnétique semble gouverné par les interactions d'échange les plus faibles dans YbMnO_3 .

5.3 Excitations magnétiques et phonons dans h-YMnO₃

5.3.1 Présentation du composé

La manganite d'Yttrium YMnO₃ est l'un des trois composés RMnO₃ (avec HoMnO₃ et DyMnO₃) pouvant cristalliser dans une structure orthorhombique et dans une structure hexagonale en fonction des conditions de synthèse des cristaux. Les deux types de manganite d'Yttrium ont des propriétés très différentes, notamment du point de vue du multiferroïsme puisque l'une est un composé multiferroïque de type II (o-YMnO₃) où la ferroélectricité est induite magnétiquement, et l'autre (h-YMnO₃) est un composé de type I où les ordres ferroélectrique et magnétique apparaissent indépendamment l'un de l'autre. Je présente dans cette partie une étude des excitations du réseau et des excitations de spin dans le composé hexagonal de type I h-YMnO₃.

Structure

En dessous de $T_C = 900$ K, la manganite d'Yttrium hexagonale, h-YMnO₃, cristallise dans le groupe d'espace hexagonal P6₃cm [Bertaut, 1963] avec des paramètres de maille $a = 6.15$ Å et $c = 11.40$ Å [Fabrèges, 2010]. Les structures cristallines et magnétiques de ce composé sont toujours en cours de discussion [Singh, 2013] mais nous allons par la suite nous appuyer sur les résultats des références [Fabrèges, 2010, Fabrèges, 2009].

Les Figures 5.16.a et 5.16.b représentent la structure cristallographique de h-YMnO₃ dans sa phase ferroélectrique (c'est à dire en dessous de 900 K). Ce composé est formé, comme toutes les manganites hexagonales, de plans Mn-O et Y-O empilés selon l'axe cristallin c . Chaque ion Manganèse est entouré de 5 atomes d'oxygène : trois à l'intérieur du plan (a, b) et deux dans la direction apicale le long de l'axe c . Les ions Mn³⁺ forment des réseaux triangulaires dans les plans (a, b) s'empilant selon c (Fig. 5.16.b).

Ordres ferroïques

L'ordre ferroélectrique apparaît en dessous de la température de Curie $T_C \simeq 900$ K et résulte de la rotation des bipyramides MnO₅ et du glissement des plans Y-O par rapport au reste de la structure. La polarisation ferroélectrique apparaît le long de l'axe c , ce qui a pour effet de rapprocher les ions oxygènes apicaux des atomes d'Yttrium ce qui donne lieu à des moments ferroélectriques en quinconce [Van Aken, 2004].

L'Yttrium n'étant pas une espèce magnétique, l'ordre magnétique de YMnO₃ provient uniquement des moments magnétiques des manganèses qui s'ordonnent antiferromagnétiquement en dessous de la température de Néel magnétique $T_N = 72$ K. Ces moments magnétiques s'ordonnent selon des configurations à 120° dans la représentation irréductible Γ_1 (Fig. 5.16.c) comme déterminé par les mesures de diffraction neutron des références [Fabrèges, 2009] et [Fabrèges, 2010]. La compétition entre les interactions antiferromagnétiques J_1 entre les spin des Mn³⁺ premiers voisins dans le réseau triangulaire dans les plans (a, b) donne lieu à de la frustration magnétique (voir Fig. 5.16.c).

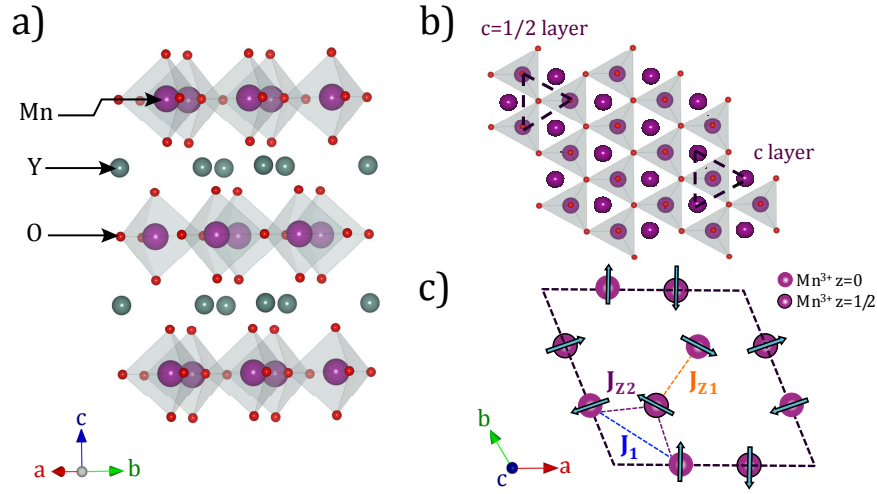


FIGURE 5.16 – Structure cristallographique et magnétique de $YMnO_3$ hexagonal dans sa phase ferroélectrique $P6_3cm$. La maille élémentaire hexagonale est montrée en pointillés. Les figures (a) et (b) correspondent à des perspectives parallèles et orthogonales à l'axe c , respectivement. En (c) sont représentés les ions Mn^{3+} dans la maille hexagonale projetée dans le plan a - b ainsi que l'ordre magnétique Γ_1 correspondant.

5.3.2 Détails expérimentaux

Les monocristaux de manganite d'Yttrium que nous avons utilisés pour nos mesures Raman ont été synthétisés par technique de zone flottante (FZ⁴). Nous avons utilisé des plaquettes de quelques millimètres dont l'axe cristallin c était perpendiculaire à la surface de mesure. Ces cristaux ont été polis pour obtenir une surface de très grande qualité optique pour nos mesures Raman, l'épaisseur des cristaux pour les mesures THz en transmission était d'environ $600 \mu m$. Une photo de la surface de l'échantillon monocristallin de h - $YMnO_3$ par microscopie optique est montrée en Figure 5.17.

Tous les spectres Raman sont obtenus en configuration de rétrodiffusion en utilisant le spectromètre T64000 Jobin-Yvon en configuration triple soustractive avec les réseaux de 1800 traits. Le laser d'excitation utilisé correspond à la raie verte à $514 nm$ d'un laser gaz Ar-Kr.

4. "floating-zone technique" en anglais

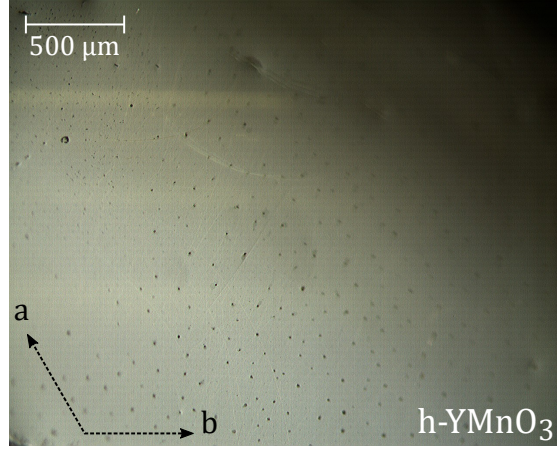


FIGURE 5.17 – Photo d’un échantillon monocristallin de h-YbMnO₃ après préparation. Les axes cristallins sont représentés en pointillés.

5.3.3 Modes de vibration du réseau

Phonons et règles de sélection

La théorie des groupes dans le groupe d’espace hexagonal P6₃cm nous donne 60 modes de phonons attendus au point Γ de centre de zone de Brillouin :

$$10 A_1 + 15 A_2 + 10 B_1 + 5 B_2 + 15 E_1 + 15 E_2 \quad (5.2)$$

Trente-huit de ces modes sont actifs en spectroscopie Raman [Roy, 2006] : il s’agit de 9 modes A_1 , 14 modes E_1 et 15 modes E_2 . Nos mesures Raman ont été effectuées en configuration de rétrodiffusion avec les vecteur d’onde de la lumière diffusée (\mathbf{k}_s) collectée antiparallèle au vecteur d’onde de la lumière incidente (\mathbf{k}_i). Les modes E_2 purs ont pu être observés dans la configuration de polarisation $Z(XY)\bar{Z}$ (correspondant à la configuration où \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_s sont selon l’axe c et les polarisations de la lumière incidente et diffusée \mathbf{e}_i et \mathbf{e}_s sont respectivement selon l’axe a et l’axe b [Porto, 1966]). Les modes A_1 sont déduits des mesures dans la configuration de polarisations parallèles $Z(XX)\bar{Z}$ qui permet d’observer les modes A_1 (TO) et E_2 . Les règles de sélection Raman sont résumées en Table 5.3

TABLE 5.3 – Règles de sélection Raman pour les différentes configurations de polarisations en rétrodiffusion selon l’axe c .

Configuration de polarisation	Symétries sondées	
$Z^*(XX)\bar{Z}^*$	A_1	E_2
$Z^*(XY)\bar{Z}^*$	-	E_2

TABLE 5.4 – Fréquences (en cm^{-1}) des modes A_1 et E_2 mesurés dans h-YMnO₃ et description des déplacements atomiques associés.

Mode	This work 10 K	[Iliev, 1997] 300 K	[Kim, 2000] 300 K	[Vermette, 2010] 10 K	Direction of the largest displacement [Iliev, 1997]
A_1	164	148		161	+Z(Y ₁), -Z(Y ₂)
	211	190	205	244	Rot x,y (MnO ₅)
	262	257		264	+Z(Y ₁ , Y ₂), -Z(Mn)
	279	297		307	X(Mn), Z(O ₃)
	434	433	438	434	+Z(O ₄ , O ₃), -Z(Mn)
	467	459		467	+X,Y(O ₁ , O ₂), -X,Y(Mn)
	685	681	683	686	+Z(O ₁), -Z(O ₂)
E_2	85		83		X,Y(Y ₁ , Y ₂ , Mn)
			104		+X,Y(Mn,O ₄ ,O ₃), -X,Y(Y ₁ , Y ₂)
	142	135	137		+X,Y(Y ₁), -X,Y(Y ₂)
		215	220		+X,Y(O ₂ , Mn), -X,Y(O ₁ , O ₃)
	235			231	Z(Mn,O ₂ ,O ₁)
	249				Z(Mn,O ₁ ,O ₂)
	309	302	305		Z(O ₁ , O ₂), +X,Y(O ₄)
	376			357	+X,Y(O ₁ , O ₂ , O ₃ , O ₄), -X,Y(Mn)
	418		405		+X,Y(O ₁ , O ₄), -X,Y(O ₂ , Mn)
	442			441	+X,Y(O ₄), -X,Y(O ₁ , Mn)
	637				X,Y(O ₃ , O ₄)

La Figure 5.18 montre les spectres Raman mesurés sur nos échantillons monocristallins de h-YMnO₃ dans les configurations $Z(XX)\bar{Z}$ et $Z(XY)\bar{Z}$. Nous y avons identifié sept modes A_1 et neuf modes E_2 . Les fréquences des modes de phonons mesurés à 10 K sont reportés en Table 5.4 et sont comparées aux résultats expérimentaux précédemment observés en références [Iliev, 1997], [Kim, 2000] et [Vermette, 2010]. Les déplacements atomiques associés à ces modes sont tirés de la référence [Iliev, 1997].

Comportement en température

Les fréquences et les intensités, normalisées par leur valeur à 10 K, de plusieurs modes de phonons A_1 et E_2 sont reportées respectivement sur les Figures 5.19.a et 5.19.b. Lorsque la température augmente, la fréquence a généralement tendance à diminuer (amollissement) à cause de la dilatation de la maille cristalline. Excepté pour le mode E_2 à 309 cm^{-1} , tous

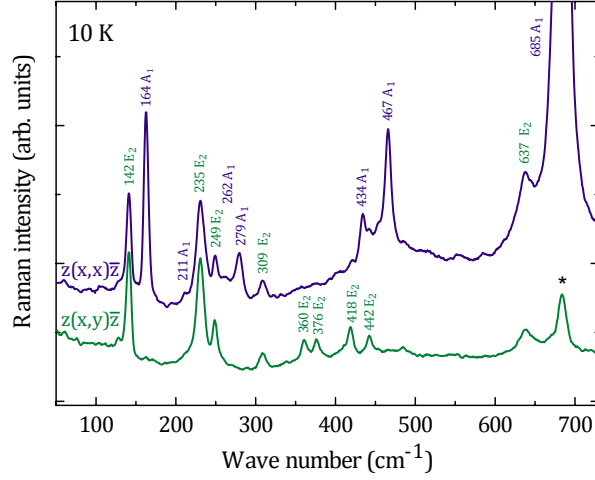


FIGURE 5.18 – Spectres Raman à 10 K dans les configurations de polarisation $Z(XX)\bar{Z}$ (a) et $Z(XY)\bar{Z}$ (b). L'étoile indique un mode de phonon observé à cause d'une fuite de polarisation.

les modes ont une énergie plus importante à 10 K qu'à température ambiante. Ce mode E_2 , qui durcit quand la température augmente, est associé au déplacement relatif des oxygènes apicaux le long de l'axe c (cf. Table 5.4 et référence [Iliev, 1997]). Il module le chemin Mn-O-O-Mn et donc l'interaction de super-échange Mn-Mn entre plans de Manganèse adjacents qui y est associée. Rappelons que l'interaction magnétique dominante dans h-YMnO₃ est l'interaction antiferromagnétique de super-échange Mn-O-Mn à l'intérieur des plans manganèse-oxygène qui est environ 100 fois plus importante que l'interaction de super-super-échange Mn-O-O-Mn entre plans voisins selon c [Lee, 2005, Petit, 2007]. Cependant, cette dernière interaction Mn-O-O-Mn, modulée par le phonon E_2 à 309 cm⁻¹, intervient dans la stabilisation de l'ordre magnétique tridimensionnel en dessous de T_N .

Le mode A_1 à 164 cm⁻¹ présente un décalage en fréquence qui se démarque du comportement moyen des autres modes avec un changement de pente au voisinage de la température de Néel : un durcissement (augmentation de la fréquence) à la transition magnétique, suivi d'un amollissement (diminution de la fréquence) lorsque la température diminue. Ce mode est associé aux déplacement relatif des ions Yttrium apicaux le long de l'axe c (Table 5.4). Les mesures de diffraction neutron haute-résolution des paramètres de maille du réseau cristallin [Lee, 2005] ont montré que la position des atomes Y(4b)⁵ le long de l'axe c chute de 0.230 à 300 K à 0.2297 à 80 K, juste au dessus de T_N .

L'intensité du mode A_1 à 279 cm⁻¹ croît fortement au dessus de T_N pour décroître ensuite brutalement (Fig. 5.19.b). Ce mode est associé au déplacement des ions manganèse dans les plans (a,b) le long de l'axe a . Il a été montré que le composé h-YMnO₃ subit à T_N une transition isostructurale avec des déplacements atomiques très importants. En particulier, le déplacement atomique des ions Mn est d'environ 0.05–0.09 Å ce qui est comparable aux

5. Les ions Yttrium occupent les positions de Wyckoff 2a et 4b.

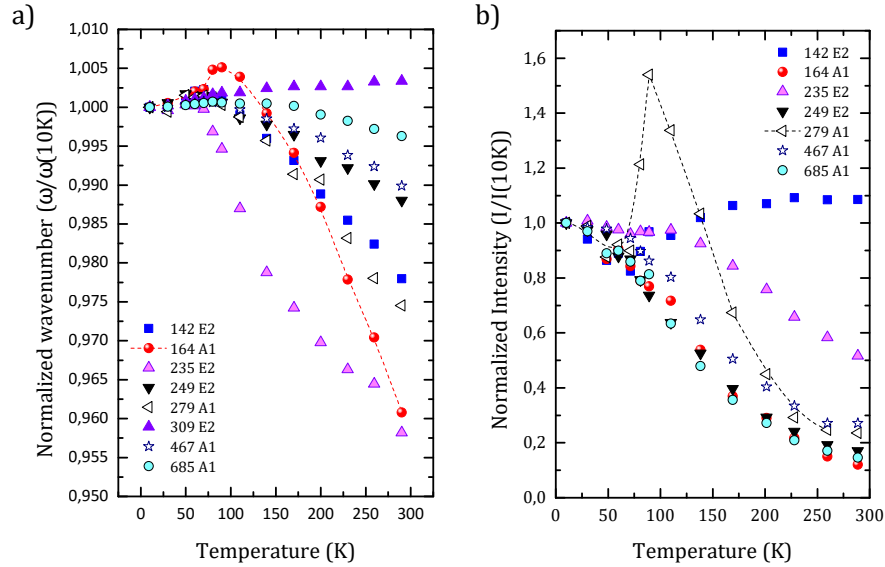


FIGURE 5.19 – Dépendance en température des fréquences (a) et intensités (b) normalisées à 10 K de plusieurs modes de phonons A1 et E2.

valeurs obtenues dans les composés ferroélectriques prototypiques comme BaTiO_3 [Lee, 2008]. Les ions manganèse se décalent le long de l'axe a de $x = \frac{1}{3}$ ce qui modifie l'interaction de super-échange entre manganèses dans le plan (a,b) . En outre, les liaisons Mn-O intraplanaires ne sont alors plus équivalentes (il y en a une plus courte et une plus longue) ce qui donne naissance au fort couplage magnétoélastique observé à T_N dans h-YMnO_3 [Yen, 2005]. Par conséquent, le comportement inhabituel des modes A_1 aux environs de la température de Néel semble être une signature du fort couplage spin-phonon dans la phase magnétiquement ordonnée.

5.3.4 Magnétisme et excitations de basses énergies

Mesures

La Figure 5.20 montre les spectres Raman de basses énergies obtenus sur notre échantillon monocristallin à 7 K dans deux configurations différentes de polarisation. Cinq pics sont observés à basses énergies : M_0 à 7.5 cm^{-1} , M_1 à 21 cm^{-1} , M_2 à 43 cm^{-1} , P_1 à 30.6 cm^{-1} et P_2 à 35.4 cm^{-1} . Les excitations M_0 , M_2 et M_3 sont visibles en polarisation parallèles et croisées tandis que les pics M_1 , P_1 et P_2 ne sont visibles qu'en configuration de polarisations parallèles.

Des mesures complémentaires en spectroscopie THz ont été effectuées par Sophie de Brion de l'Institut Néel à Grenoble. De façon surprenante, seule une excitation, M_2 , est observée à la fois en Raman et en THz (où elle est observée à 41.5 cm^{-1} et activée pour le champ magnétique de l'onde THz parallèle à l'axe c) tandis que les autres ne sont actives qu'en

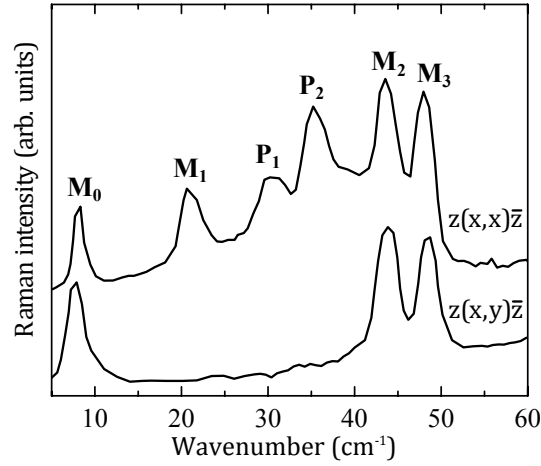


FIGURE 5.20 – Spectres Raman des excitations de basses énergies mesurés à 7 K dans les deux configurations de polarisation parallèles ($Z(XX)\bar{Z}$) et croisées ($Z(XY)\bar{Z}$)

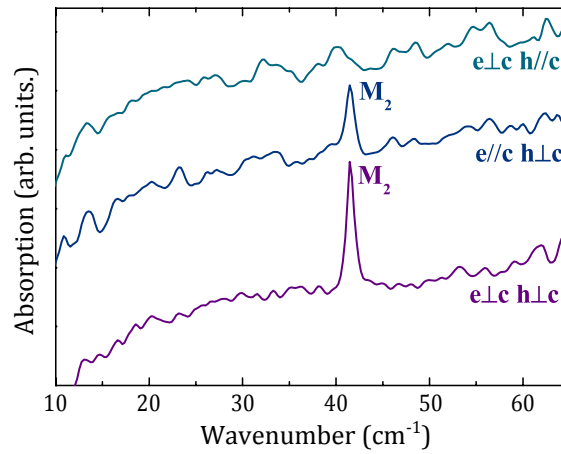


FIGURE 5.21 – Spectres THz en absorption mesurés à 6 K pour trois orientations différentes des champs électriques et magnétiques THz : ($e \perp c$ et $h \parallel c$), ($e \parallel c$ et $h \perp c$) ou ($e \perp c$ et $h \perp c$).

Raman. La Figure 5.21 montre les règles de sélection THz (la totalité des mesures THz figure dans notre article [Toulouse, 2014]).

Afin d’avoir une meilleure idée de leur origine, nous avons suivi ces excitations en faisant varier la température au passage de la température de Néel. Tous ces pics disparaissent au delà de T_N (Fig. 5.22) et sont par conséquent liés à l’ordre magnétique. Pour comprendre les origines de ces excitations ainsi que leurs règles de sélection et leurs activités en spectroscopies Raman et THz, nos résultats sont comparés dans ce qui suit avec des mesures de diffraction neutron et des calculs d’onde de spin.

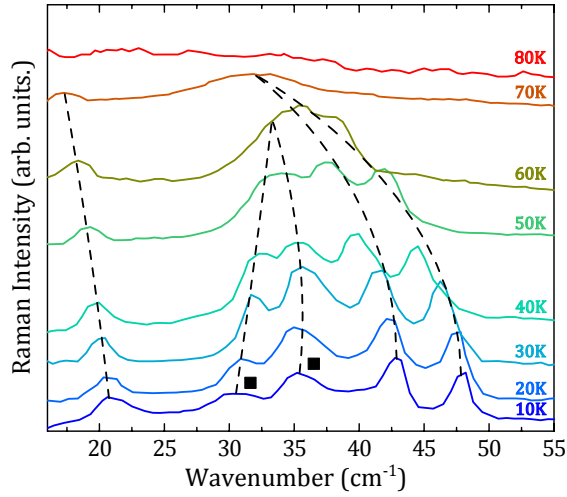


FIGURE 5.22 – Spectres Raman obtenus entre 10 et 80 K dans la configuration $Z(XX)\bar{Z}$ où toutes les excitations Raman de basses énergies sont présentes.

Description théorique

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons aux basses énergies dans h-YMnO₃ ont déjà été analysées et rapportées dans les références [Petit, 2007], [Sato, 2003] et [Park, 2003].

Afin de mieux saisir la nature des excitations de basses énergies mesurées en Raman, des simulations d’ondes de spin ont été effectuées par Laura Chaix de l’institut Néel à Grenoble et Sylvain Petit du Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay. Trois branches de magnons différentes ont été simulées à l’aide d’un Hamiltonien de spin de Heisenberg avec une ou avec deux interactions antiferromagnétiques dans les plans triangulaires (a,b) et deux interactions inter-plans (entre plans premiers voisins le long de l’axe c). Des anisotropies magnétiques planaires (dans les plans (a,b)) et selon l’axe d’aimantation facile ont été introduites dans les calculs.

Notons que les mesures Raman et les mesures THz peuvent sonder les magnons de centre de zone de Brillouin mais avec des règles de sélection et des poids spectraux différents car les processus de diffusion ne sont pas les mêmes (il s’agit, dans le cas de la spectroscopie THz

d'un processus direct, tandis que le processus Raman est indirect et médié par les électrons du système). Les excitations magnétiques sondées par les mesures neutron et les mesures THz sont, en revanche, directement comparables en centre de zone puisque le mécanisme d'interaction est le même : il s'agit de l'interaction magnétique entre les moments magnétiques présents dans l'échantillon avec celui porté par la sonde (donc, celui porté par les neutrons ou par le champ magnétique uniforme THz incident).

Pour les mesures Raman, le processus d'interaction est indirect et médié par le couplage spin-orbite. L'énergie des magnons observés doit donc correspondre à ce qui est attendu en centre de zone ou aux points équivalents dans l'espace réciproque mais sans correspondance simple concernant les poids spectraux associés. Remarquons également que les mesures optiques ont une meilleure résolution en énergie que les mesures neutron.

Les dispersion d'ondes de spin associées à l'ordre magnétique dans la représentation irréductible Γ_1 ont été calculées, ainsi que les poids spectraux associés, en nous plaçant dans l'approximation linéaire et en prenant en compte la distorsion isostructurale survenant en dessous de T_N [Lee, 2008].

Le Hamiltonien utilisé est le hamiltonien de spin décrit en référence [Petit, 2007] en s'assurant que les manganèses dans le plan triangulaire (a, b) soient décalés de leur position idéale $x = \frac{1}{3}$ de 0.03423 :

$$\mathcal{H} = \sum_{R,i,R',j} J_{R,i,R',j} \mathbf{S}_{R,i} \cdot \mathbf{S}_{R',j} + H \mathbf{S}_{R,i} \cdot \mathbf{n}_i + D S_{R,i}^z \cdot S_{R,i}^z \quad (5.3)$$

où $\mathbf{S}_{R,i}$ désigne le spin au site magnétique i de la maille R , \mathbf{n}_i représente le vecteur directeur unitaire moyen associé, $J_{R,i,R',j}$ décrit les interactions d'échange et H et D correspondent respectivement aux anisotropies selon l'axe d'aimantation facile et le plan d'aimantation facile.

Ces paramètres sont affinés à l'aide des mesures de diffusion inélastique de neutrons des références [Petit, 2007], [Sato, 2003] et [Park, 2003] et, dans un second temps, pour plus de précision, à l'aide de nos mesures Raman.

Le meilleur ajustement est obtenu avec les interactions d'échange suivantes (voir Fig. 5.16) : $J_1 = 2.45$ meV qui correspond à l'interaction antiferromagnétique moyenne dans les plans triangulaires, $J_{z1}-J_{z2} = 0.018$ meV qui correspond à une interaction effective où J_{z1} et J_{z2} sont les interactions antiferromagnétiques interplanaires (entre plans premiers voisins selon l'axe c) relatives aux deux distances Mn-Mn interplanaires différentes. Concernant les valeurs des anisotropies, le meilleur ajustement est obtenu pour une anisotropie de plan d'aimantation facile $D = 0.48$ meV qui force les spins à s'aligner perpendiculairement à l'axe c , et pour une valeur $H = 0.0008$ meV pour l'anisotropie d'axe facile à l'intérieur du plan d'aimantation facile. Les résultats sont tracés en Figure 5.23.a pour toutes les composantes de spin et en Figures 5.23.b et 5.23.c respectivement pour les composantes de spin perpendiculaires et parallèles à l'axe c . Trois branches de magnons sont générées avec des gaps de 2, 21 et 42 cm^{-1} en centre de zone au point (0 0 0) ou au point équivalent (0 1 0).

Notons qu'un échange de poids spectral a lieu lorsqu'on se déplace le long de la direction (0 k 0) de la zone de Brillouin. Par exemple, en centre de zone (0 0 0), seule une excitation

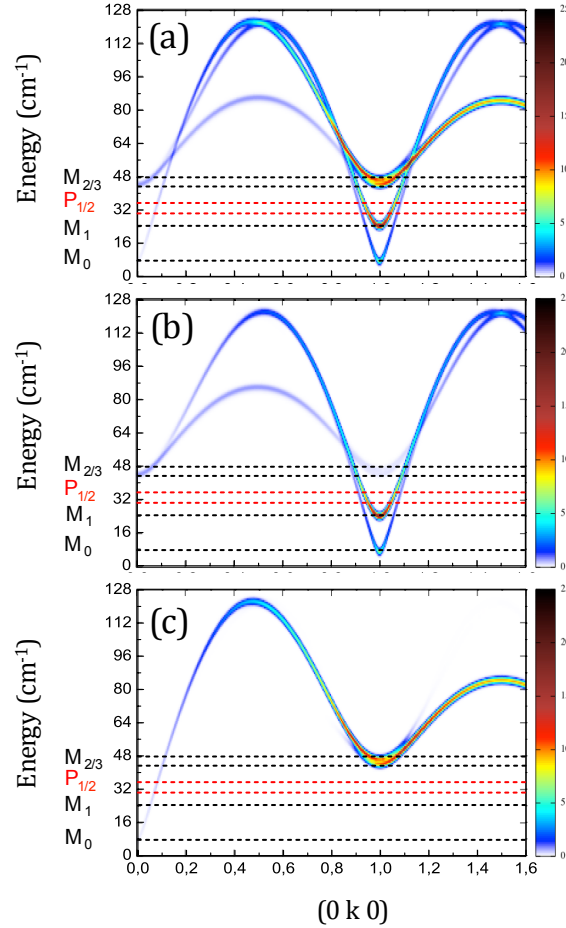


FIGURE 5.23 – Poids spectral calculé pour toutes les composantes de spin (a), pour les composantes de spin perpendiculaires à l'axe c (b) et pour les composantes de spin selon l'axe c (c). Les excitations mesurée et Raman et THz sont reportées sur les simulations par les lignes pointillées.

avec une énergie finie de 42 cm^{-1} a un poids spectral non nul. Il s'agit de la seule excitation observée dans les mesures THz (M_2) et la règle de sélection prédite théoriquement pour les spin perpendiculaires à l'axe c correspond bien à celle observée expérimentalement dans les mesures THz (configuration $\mathbf{h} \perp c$) [Toulouse, 2014].

Les règles de sélection et les poids spectraux sont différents pour la spectroscopie Raman et les trois gaps correspondant aux trois branches de magnons simulées théoriquement (et montrée en Fig. 5.23) sont mesurés expérimentalement. Notons que la configuration $Z(XY)\bar{Z}$ permet de ne sonder que les modes de magnons de la structure magnétiques des ions Mn^{3+} perpendiculaires à l'axe c , tandis que les modes de magnons aussi bien inclus dans que hors des plans (a,b) sont sondés par la configuration $Z(XX)\bar{Z}$. Les énergies des excitations M_1 et M_2 mesurées en spectroscopie Raman sont en très bon accord avec les calculs d'onde de spin, pour celle du pic M_0 , en revanche, un désaccord (de 4 cm^{-1}) subsiste.

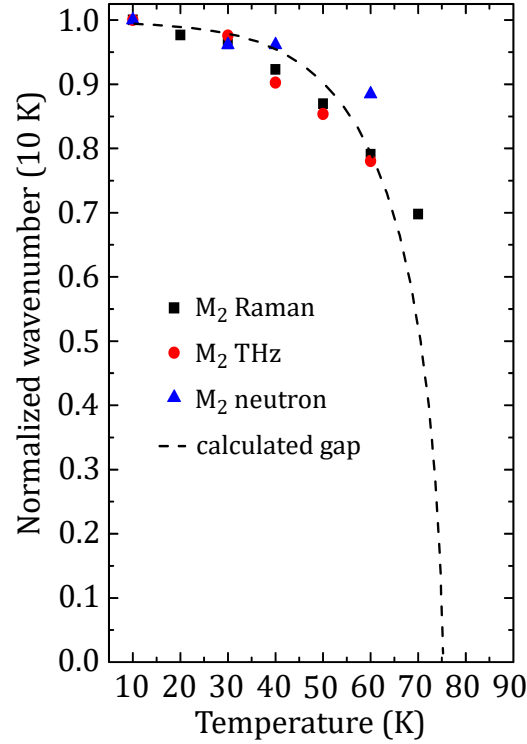


FIGURE 5.24 – Dépendance en température de la fréquence de l’excitation M_2 mesurée par spectroscopie Raman (carrés noirs), spectroscopie THz (cercles rouges) et par diffusion inélastiques de neutrons (triangles bleus) [Petit, 2007]. La courbe en pointillés correspond au gap calculé théoriquement.

Pour comparer avec plus de précision les données Raman et neutron, nous avons reporté en Figure 5.24 les valeurs normalisées de l’énergie du pic M_2 mesuré en spectroscopie Raman, l’énergie du gap mesuré par diffusion inélastique de neutrons et par spectroscopie THz en références [Pailhès, 2009] et [Kadlec, 2011] ainsi que l’énergie calculée théoriquement, en fonction de la température. L’évolution en température de l’excitation de spin observée en Raman est en accord avec le comportement des excitations mesurées en THz et en mesures neutrons. L’énergie calculée pour le gap est donnée par :

$$E_{gap} = 2S\sqrt{DJ_1} \quad (5.4)$$

où S possède le même comportement en température que le moment magnétique des ions Mn^{3+} mesuré dans la thèse de X. Fabréges [Fabréges, 2010].

Ces calculs nous permettent d’expliquer les résultats Raman et THz pour les excitations M_1 et M_2 . Il n’y a cependant aucune branche d’onde de spin permettant d’éclaircir les origines des pics P_1 et P_2 et nous nous sommes donc tournés vers de possibles contributions du réseau cristallin. Remarquons néanmoins qu’il ne s’agit pas de modes de vibration simples puisqu’aucun mode optique de phonon n’est attendu en dessous de 70 cm^{-1} .

Des mesures de neutrons polarisés ont rapporté l'existence d'un mode de Goldstone hybride à basse énergie (~ 5 meV soit 40 cm^{-1}) dans h-YMnO₃ [Pailhès, 2009]. Cette hybridation résulte de l'interaction résonnante entre une branche de phonon acoustique et un magnon, ce qui diffère de la plupart des électromagnons observés dans la littérature qui correspondent, eux, à des modes hybrides provenant du couplage entre un phonon optique et une excitation magnétique. Les mesures d'absorption THz sont capables de révéler l'existence d'électromagnons lorsqu'ils sont en centre de zone [Chaix, 2013]. Alors que les excitations magnétiques conventionnelles sont excitées par la composante magnétique du champ THz, les électromagnons apparaissent comme des résonances magnétiques excitées par le champ électrique de l'onde THz. Dans les mesures THz sur h-YMnO₃, aucun pic additionnel ni aucune modification en fonction du champ électrique THz n'est observée et la seule excitation observée, à 42 cm^{-1} , est contrôlée par la composante magnétique du champ THz, comme attendu pour une excitation magnétique pure [Toulouse, 2014]. Il apparaît donc d'après ces mesures, qu'il n'y a pas de preuve expérimentale de l'existence d'électromagnons en centre de zone dans le composé h-YMnO₃.

Revenons maintenant aux pics P_1 et P_2 observés dans les spectres Raman de la Figure 5.20. D'après les calculs d'onde de spin, ces deux excitations ne peuvent pas correspondre à un processus à un magnon en centre de zone de Brillouin (Fig 5.23.a). Pour expliquer l'origine de ces pics, plusieurs scénarios sont alors possibles :

- (1) Le large "phonon-paramagnon" décrit dans la référence [Kadlec, 2011] pourrait correspondre en énergie. Les données Raman possèdent ces deux pics $P_{1/2}$ à la même position, mais ils disparaissent au delà de T_N contrairement à ce phonon-paramagnon qui est visible à hautes températures dans le domaine de l'infrarouge lointain. Il ne semble donc pas que ce paramagnon soit une interprétation valable de nos pics P_1 et P_2 .
- (2) Ces deux pics pourraient être associés à une excitation à deux magnons avec deux fois l'énergie du bord de zone (aux environs de 16 cm^{-1} donc). Cependant, aucune branche n'est prédite aux alentours de 16 cm^{-1} par nos calculs d'ondes de spin, ce qui exclut cette hypothèse.
- (3) Ces excitations pourraient aussi être associées à un anti-croisement entre les courbes de dispersion d'un magnon et d'un phonon acoustique. Un tel anti-croisement a déjà été observé en dessous de la température de Néel par diffusion de neutrons aux alentours de 40 et 60 cm^{-1} pour la plus basse et la plus haute des branches de la Figure 5.23 avec un vecteur d'onde de diffusion $q_0 = 0.185a^*$ ⁶ le long de l'axe c . Ces valeurs ne sont pas en complet accord avec les énergies des pics P_1 et P_2 qui sont mesurés à 30.6 cm^{-1} et 35.4 cm^{-1} dans nos données Raman. Cette différence pourrait provenir du fait que le gap n'est pas mesuré au même vecteur d'onde dans l'espace des phases en Raman et en neutrons, et que l'anti-croisement peut impliquer des branches de dispersion de magnon et de phonon-acoustique différentes.

Cette interprétation est appuyée par d'autres caractéristiques. La dépendance en tempé-

6. a^* correspond ici au paramètre de la maille dans l'espace réciproque.

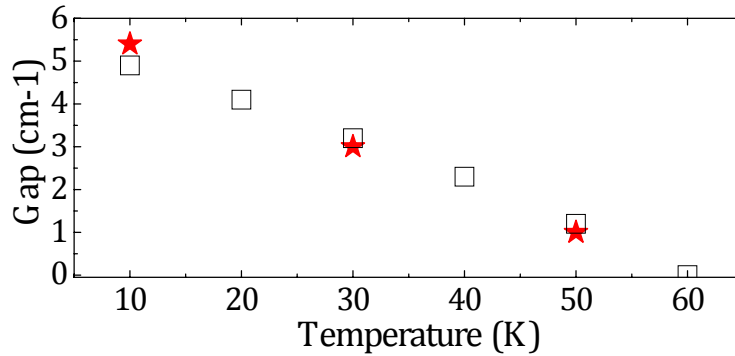


FIGURE 5.25 – Dépendance en température du gap entre les énergies des modes $P_{1/2}$ et la valeur normalisée du mode de phonon mesurée par spectroscopie Raman (carrés) et par diffusion de neutrons à $q = 0.175$ (étoiles). La normalisation du mode de phonon correspond à la différence entre son énergie à une température donnée et sa valeur à 200 K.

rature des pics P_1 et P_2 qui est présente en Figures 5.25 et 5.24 montre clairement que ces deux pics apparaissent en dessous de T_N et sont donc liés au magnétisme. Sur la Figure 5.25, l'évolution en température de la différence en énergie des pics P_1 et P_2 est comparée à celle de la valeur du gap d'anti-croisement mesuré en neutrons en référence [Petit, 2007] : tant leur valeur en énergie que la dépendance en température sont similaires. Un autre argument en faveur de cette hypothèse d'anti-croisement est donné par les règles de sélection Raman pour les pics P_1 et P_2 . Ils n'apparaissent que dans la configuration $Z(XX)\bar{Z}$, c'est à dire le long de l'axe c , ce qui correspond à la direction du gap observé par diffusion de neutrons en référence [Petit, 2007]. Ces arguments sont donc en faveur de l'interprétation des pics $P_{1/2}$ comme une signature dans les spectres Raman d'un anti-croisement entre un phonon acoustique et une branche de magnon.

Une question subsiste cependant : comment un tel gap peut-il être observé à travers un processus de diffusion Raman ? La diffusion Raman est capable de sonder la courbe de dispersion d'une excitation à travers toute la zone de Brillouin grâce à un processus de diffusion à deux excitations qui implique deux fois la même excitation avec des vecteurs d'onde $+q$ et $-q$ de telle sorte que le vecteur d'onde total transféré soit nul (voir Chapitre 2). Un tel processus à deux excitations donne lieu à un signal Raman dont l'intensité est proportionnelle à la densité d'états de l'excitation dans la région de l'espace des phases considérée. Une région plate de la courbe de dispersion, qui correspond à une région où la densité d'états est plus importante, peut donc donner un pic Raman mesurable pour un processus à deux excitations comme c'est le cas pour un double magnon de bord de zone (cf. section 5.2.4). Un gap dans une branche de phonon correspond également à ce critère. Notons cependant que dans le cas d'un processus de diffusion à deux quasi-particules, le pic Raman devrait être observé au double de l'énergie de l'excitation (aux corrections quantiques près) ce qui ne semble pas être le cas ici et ce point reste donc à éclaircir.

Influence d'un champ magnétique permanent

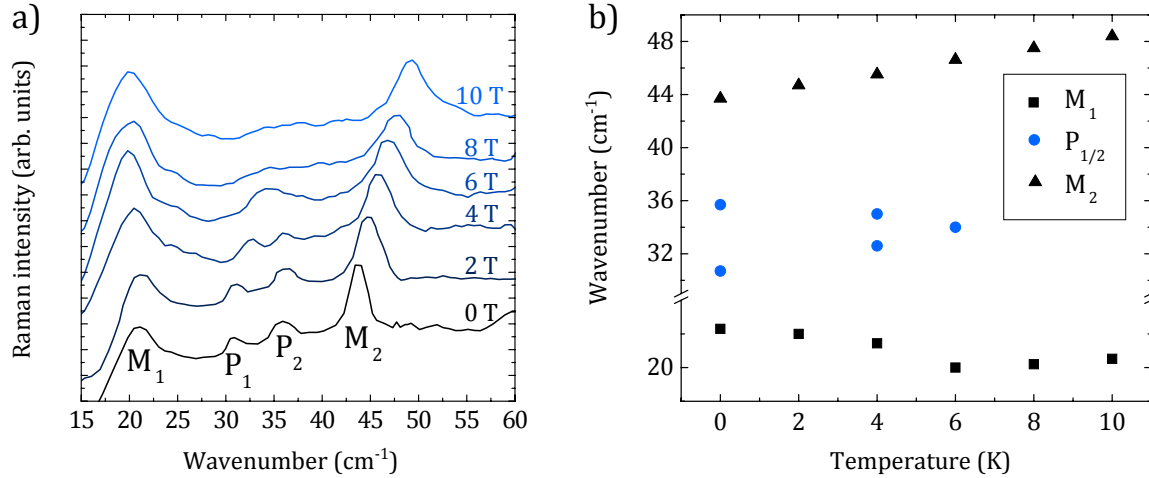


FIGURE 5.26 – (a) Spectres Raman obtenus à 10 K dans la configuration $Z(XX)\bar{Z}$ sous l'effet d'un champ magnétique permanent appliqué selon l'axe c . (b) Evolution des fréquences des modes P_{1/2}, M₁ et M₂ en fonction du champ magnétique.

Pour avoir un meilleur aperçu de l'impact de la structure magnétique sur les excitations de spin, nous avons étudié le diagramme de phase de h-YMnO₃ sous champ magnétique. La Figure 5.26.a présente les spectres Raman sous un champ permanent de 0 à 10 Tesla appliqué selon l'axe c , mesurés dans la configuration de polarisation $Z(XX)\bar{Z}$ où tous les pics Raman sont présents. Les fréquences des excitations magnétiques en fonction de l'intensité du champ appliqué sont reportées en Figure 5.26.b. Nous y voyons que la fréquence de l'excitation M₁ est quasi-constante tandis que celle du pic M₂ croît sous l'effet du champ.

Aucune transition de phase n'est détectée lors de l'application d'un champ magnétique permanent jusqu'à 10 T, ce qui est en contraste avec ce qui a été observé dans d'autres manganites hexagonales comme h-HoMnO₃, h-ErMnO₃, h-TmMnO₃ ou h-YbMnO₃ (cf. section 5.2.4 et [Fiebig, 2003]) dans lesquelles un ré-ordonnement de la structure magnétique sous champ a été observé. Réordonnement, qui, dans ces composés, provient du couplage entre les ions Mn³⁺ et la terre-rare magnétique. Dans la manganite d'Yttrium, h-YMnO₃, comme dans les composés h-ScMnO₃ et h-LuMnO₃, la couche électronique $4f$ est remplie et par conséquent il n'y a pas de rotation en opposition de phase des spins des ions Mn³⁺ sous l'effet d'un champ magnétique (comme c'est le cas par exemple dans YbMnO₃ lorsque la structure magnétique passe de la symétrie B₂ à A₂).

Par conséquent, dans h-YMnO₃, aucune transition magnétique n'est attendue sous champ magnétique. Les excitations P₁ et P₂ sont sensibles au champ magnétique : elles convergent, fusionnent et s'élargissent pour disparaître au delà de 6 T. Ce comportement confirme leur origine magnétique, ou du moins partiellement magnétique. Des mesures et des caractérisations plus poussées seront nécessaires pour avoir une pleine compréhension de ces nouvelles excitations.

5.4 Conclusion

Les excitations de basses énergies et les modes de phonons ont été étudiés dans les deux manganites de terre rare hexagonales YbMnO₃ et h-YMnO₃.

Les mesures des modes de vibration du réseau cristallin dans des échantillons monocristallins de h-YMnO₃ et YbMnO₃ ont permis de mettre en évidence un couplage spin-phonon, caractérisé par des anomalies à la température de Néel magnétique de certains modes de phonons : les modes E₂ à 256 cm⁻¹ et A₁ à 678 cm⁻¹ dans YbMnO₃ et les modes E₂ à 309 cm⁻¹ et A₁ à 164 cm⁻¹ dans h-YMnO₃. L'association de ces modes de phonons aux déplacements atomiques auxquels ils correspondent permet également de voir que ce sont les chemins des interactions d'échanges les plus faibles (les interactions interplans R-O-Mn et Mn-O-O-Mn) qui sont mises en jeu lors de la transition magnétique.

Dans YbMnO₃, les mesures des excitations de basses énergies ont permis d'identifier des modes de magnons 23.8, 32.8 et 54 cm⁻¹ et de les associer aux différentes espèces magnétiques en présence (Yb et Mn) ainsi qu'aux différentes branches de magnons issues de mesures neutrons. Une excitation de champ cristallin à 9.8 cm⁻¹ a également été observée et identifiée. Une excitation plus large attribuée à un mode de magnon double a également été mise en évidence à 41 cm⁻¹ dans nos mesures Raman. Des mesures sous champ magnétique nous ont de plus permis d'observer une transition dans la structure magnétique d'une structure B₂ à une structure magnétique A₂ en accord avec la littérature.

Dans la manganite d'Yttrium hexagonale h-YMnO₃, les mesures des basses énergies nous ont permis d'observer des excitations magnétiques à 7.5, 21, 43 et 48 cm⁻¹ et de mettre en évidence deux excitations (à 30.6 et 35.4 cm⁻¹) qui ne semblent pas avoir une origine uniquement magnétique mais qui semblent correspondre à une hybridation avec le réseau. Cette hybridation semble pouvoir être interprétée comme un gap d'anti-croisement entre les branches de dispersion d'un magnon et d'un phonon acoustique.

Chapitre 6

Etude des excitations dans le langasite de Fer au Niobium $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

6.1 Introduction : présentation et état de l’art du composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

Initialement découverts en Russie (URSS) dans les années 80 avec les composés $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ et $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (voir l’article de review [Mill, 2000] et les références [Kaminskii, 1983] et [Mill’, 1982]), les langasites sont une famille de composés isostructuraux dont la formule chimique générique s’écrit :



Très étudiés en raison de leurs propriétés piézoélectriques remarquables, ils peuvent se substituer au quartz dans un certain nombre d’applications, par exemple dans des dispositifs de microscopie en champ proche [Douchet, 2010], mais également dans des dispositifs radio-fréquence [Fachberger, 2004] intégrables dans les systèmes de téléphonie mobile ou dans certains systèmes d’asservissement mécanique de précision. D’un point de vue plus fondamental, certains de ces composés sont très étudiés pour leur ordres magnétiques frustrés et les propriétés chirales multiples (structurales et magnétiques) qu’ils présentent, en particulier des ordres de spin hélicoïdaux.

6.1.1 Propriétés structurales

Les langasites étant des composés isostructuraux entre eux, ils partagent un même type de structure : ils cristallisent dans le groupe d’espace trigonal non centro-symétrique $\text{P}321$ où les cations A sont situés sur des sites décaédriques entouré par 8 anions d’oxygène (formant un cube de Thomson), les cations B sont entourés par 6 oxygènes formant un octaèdre et les sites C et D sont tétraédriques et entourés de 4 oxygènes.

Les positions de chacun des 23 atomes de la maille sont données en Table 6.1. Les 3 Baryums des sites A sont aux positions de Wyckoff $3e$, le Niobium du site B est en position

1a, les trois Fer des sites C en position 3f, les deux Silicium des sites D sont en position 2d ainsi que deux des oxygènes (dont on nommera les sites O1), et les 12 oxygènes restants occupent les positions 6g en deux sous-réseaux décalés (que l'on nommera O2 et O3). Les différents sites cationiques ainsi que les polyèdres d'oxygène associés sont représentés en Figure 6.1.

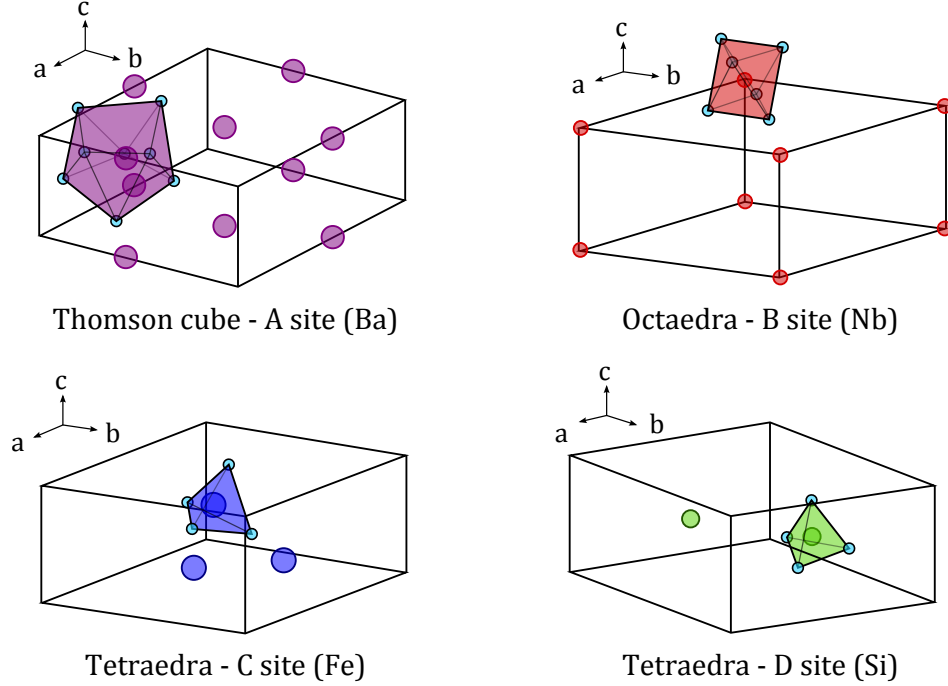


FIGURE 6.1 – Représentation schématique des quatre sites cationiques A, B, C et D et des polyèdres d'oxygènes associés¹. Les axes a , b et c correspondent aux axes cristallins de la maille trigonale.

La structure cristalline des langasites est constituée d'un empilement, le long de l'axe c , de plans contenant les sites (A,B) (et donc les atomes de Ba et Nb) aux ordonnées $z = z_0$ et de plans contenant les sites (C,D) (et donc les atomes de Fe et Si) aux ordonnées $z = z_0 + \frac{1}{2}$.

La particularité de cette structure est qu'elle possède deux formes énantiomères possibles avec deux chiralités différentes. Les plans (A,B) (ou (Ba,Nb)) et (C,D) (ou (Fe,Si)) correspondant à la chiralité droite et gauche sont respectivement représentés en Figures 6.2 et 6.3.

Notons que la maille cristalline trigonale, indiquée en Figures 6.2 et 6.3 par le losange tracé en noir, comporte 23 atomes et ses paramètres de maille dans $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, déterminés dans la thèse de K. Marty [Marty, 2008b], ont pour valeurs $a = 8.5023(6) \text{ \AA}$, $b = 8.5040(4) \text{ \AA}$ et $c = 5.2133(7) \text{ \AA}$.

1. Cette figure correspond au cas d'une chiralité droite ce qui n'est pas toujours le cas comme nous le verrons plus loin.

TABLE 6.1 – Positions de Wyckoff du groupe d'espace P321 extraites des tables internationales de cristallographie, sites cationiques et espèces chimiques associées dans le langasite de Fer au Niobium.

Position de Wyckoff	Positions équivalentes	Site cationique	Espèce chimique
6g	(x,y,z) $(-y,x-y,z)$ $(y-x,-x,z)$ $(y,x,-z)$ $(x-y,-y,-z)$ $(-x,y-x,-z)$	O2, O3	O
3f	$(x,0,\frac{1}{2})$ $(0,x,\frac{1}{2})$ $(-x,-x,\frac{1}{2})$	C	Fe
3e	$(x,0,0)$ $(0,x,0)$ $(-x,-x,0)$	A	Ba
2d	$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},z)$ $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},-z)$	D, O1	Si, O
2c	$(0,0,z)$ $(0,0,-z)$	aucun	aucune
1b	$(0,0,\frac{1}{2})$	aucun	aucune
1a	$(0,0,0)$	B	Nb

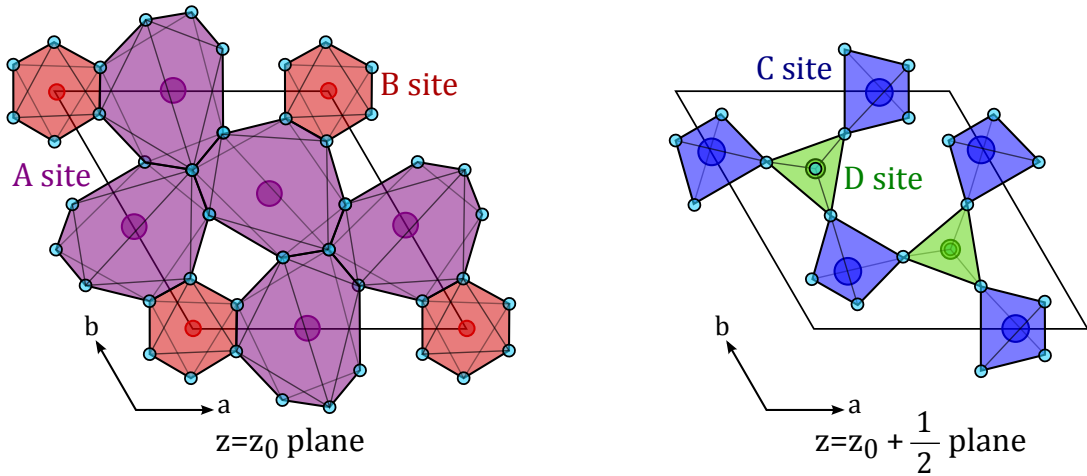


FIGURE 6.2 – Représentation schématique des plans (A, B) et (C, D) et des polyèdres d'oxygènes associés dans le cas de cristaux à chiralité droite. Les axes a , b correspondent aux axes cristallins de la maille trigonale.

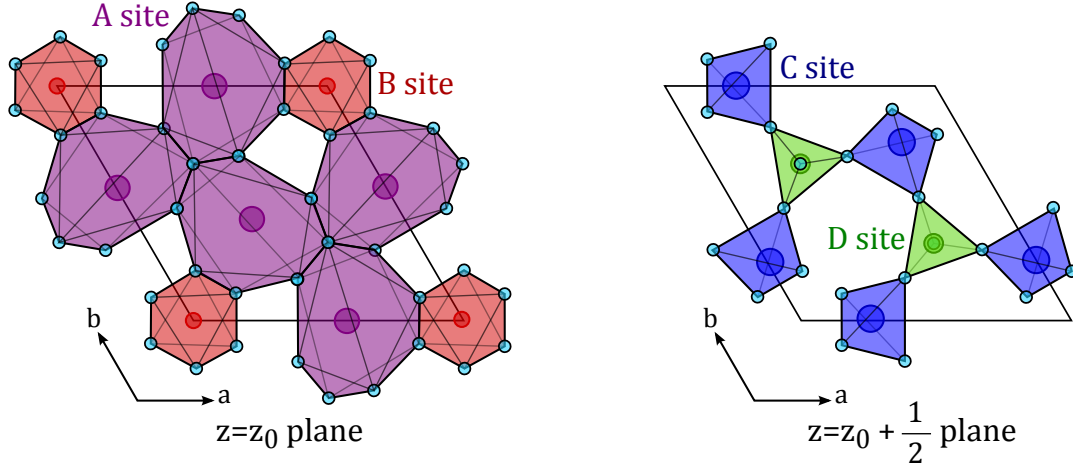


FIGURE 6.3 – Représentation schématique des plans (A, B) et (C,D) et des polyèdres d'oxygène associés dans le cas de cristaux à chiralité gauche. Les axes a , b correspondent aux axes cristallins de la maille trigonale.

6.1.2 Propriétés magnétiques

Structure magnétique frustrée et chiralité

Dans le langasite de Fer au Niobium, $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, le Fer est la seule espèce chimique magnétique et seuls les ions Fe^{3+} sont porteurs d'un moment magnétique ($S = \frac{5}{2}$, $L = 0$). Dans la structure décrite précédemment, ces cations magnétiques sont empilés selon l'axe c et forment un réseau triangulaire dans le plan (a, b) qui est représenté en Figure 6.4 ainsi que les chemins de super-superéchange Fe-O-O-Fe entre les Fe^{3+} premiers voisins dans le plan (auxquels il faut ajouter des chemins Fe-O-O-Fe interplans). Ce réseau triangulaire est à l'origine d'une frustration magnétique géométrique qui, combinée à la chiralité structurale des échantillons, engendre des propriétés magnétiques complexes qui ont été étudiées dans les thèses de K. Marty et M. Loire [Marty, 2008b, Loire, 2011b] et décrites dans les références [Marty, 2008a, Marty, 2010, Loire, 2011a].

En dessous de la température de Néel magnétique $T_N \simeq 27$ K, les moments magnétiques des Fe^{3+} s'ordonnent antiferromagnétiquement selon un arrangement à 120° dans les plans (a, b) et forment une hélice commensurable qui se propage selon l'axe c et dont la longueur d'onde est d'environ 36.5 \AA , soit sept fois le paramètre de maille trigonal selon l'axe c . Les spins des ions Fe^{3+} de deux plans adjacents forment donc un angle de $\frac{2\pi}{7}$ à chaque instant. L'arrangement à 120° intraplan ainsi que l'ordre hélicoïdal selon l'axe c sont respectivement montrés en Figures 6.5.a et 6.5.b. Les orientations respectives des spins des Fe^{3+} le long de l'axe c sont montrées en Figure 6.6.

Il est à noter que des chiralités de trois natures différentes sont ainsi présentes dans ce composé. Une première chiralité, structurale, est due aux deux formes énantiomères de langasites décrites plus haut. Il existe également deux chiralités magnétiques : l'une due

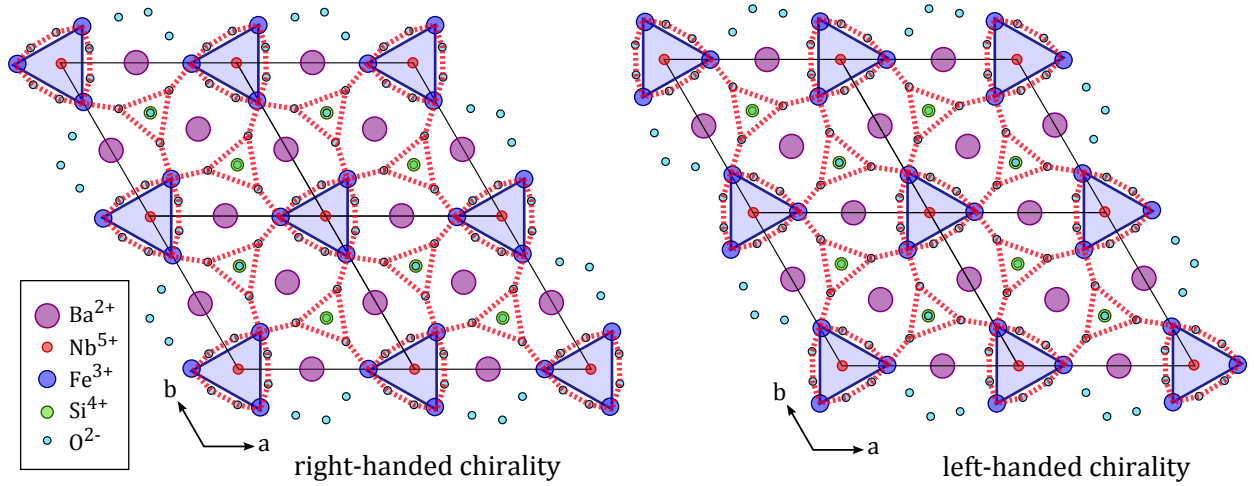


FIGURE 6.4 – Représentation schématique vue de dessus (selon l'axe c) de la structure cristalline pour les deux types de chiralité (droite et gauche). L'arrangement triangulaire des ions Fe^{3+} est mis en évidence grâce aux triangles bleus. Les chemins de super-superéchange Fe-O-O-Fe sont tracés en lignes rouges pointillées.

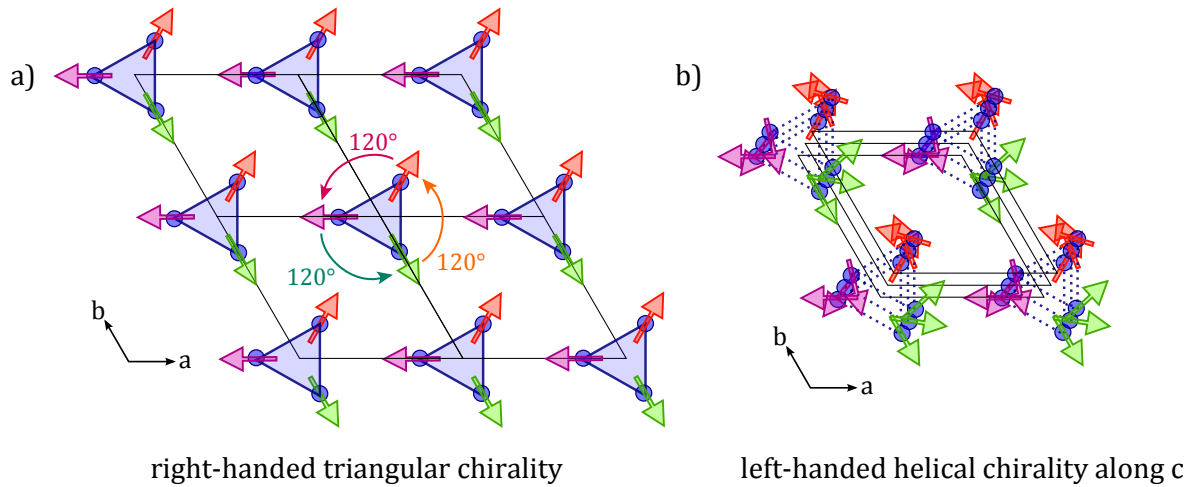


FIGURE 6.5 – Représentation schématique, pour une chiralité structurale droite, de l'arrangement des spins à 120° à l'intérieur des plans (a, b) (a) et de l'hélice de spins se propageant selon l'axe c (b).

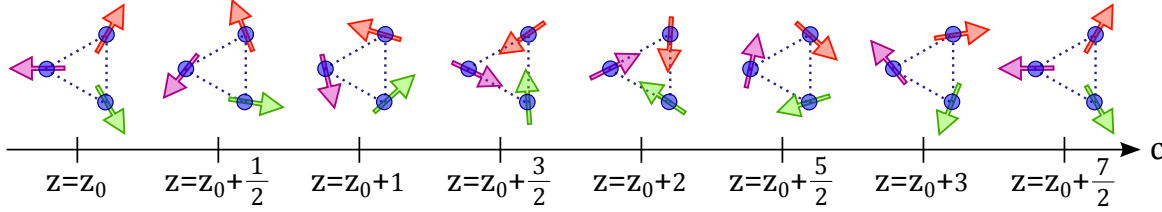


FIGURE 6.6 – Représentation schématique de l'hélice de spins se propageant selon l'axe c . Les moments magnétiques des Fe^{3+} forment un angle de $\frac{2\pi}{7}$ avec leur premier voisins des plans adjacents.

au sens de rotation des spins dans les triangles de Fer des plans (a, b) et l'autre due aux hélices de spins le long de l'axe c . Ces deux dernières sont appelées "chiralité triangulaire" et "chiralité hélicoïdale" et notées respectivement ε_Δ et ε_H et sont décrites dans la référence [Simonet, 2012]. Les quatre états fondamentaux magnétiques chiraux possibles pour une telle structure magnétique sont représentés en Figure 6.7. De façon surprenante, un seul de ces quatre états est observé expérimentalement dans $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ pour une chiralité structurale donnée. Pour un échantillon de chiralité structurale droite, il s'agit de l'état où $\varepsilon_\Delta = 1$ et $\varepsilon_H = -1$, c'est à dire du cas où les spins ions Fe^{3+} des triangles des plans (a, b) sont ordonnées avec une chiralité gauche tandis que leur propagation selon l'axe c est de chiralité droite. Ces configurations sont déduites de la comparaison des mesures neutrons et des simulations numériques en référence [Simonet, 2012]. Des mesures de résonance de spin électronique associées à des simulations et une analyse de champ moyen sont proposées en références [Zorko, 2011] et [Marty, 2008a] pour expliquer ce phénomène.

Par ailleurs, les travaux de thèse de Laura Chaix [Chaix, 2014], ont montré que la structure magnétique n'était pas parfaitement hélicoïdale et que l'arrangement à 120° des moments magnétiques n'était pas parfaitement planaire, ce qui a été décrit et modélisé théoriquement en référence [Chaix, 2015].

Excitations de spin

Les excitations magnétiques ont été étudiées par diffusion inélastique de neutrons dans les références [Zhou, 2010, Loire, 2011a] et deux branches de magnons ont été observées en sondant l'espace des phases dans la direction $(0 -1 \ell)$ (cf. Fig. 6.8). Ces deux branches émergent des pics de superstructures magnétiques (satellites) en $\pm\tau$. L'une d'entre elles présente un gap et un minimum à 0.4 meV (3.2 cm^{-1}) tandis que l'autre ne semble pas être gappée et est mesurée jusqu'à 0.1 meV (0.8 cm^{-1}) ce qui correspond à la résolution des mesures de neutrons inélastiques. La branche de plus haute énergie, ayant un maximum de 4.8 meV (38.4 cm^{-1}), correspond à des composantes de spin dans le plan (a, b) , tandis que celle de plus basse énergie, qui est mesurée jusqu'à 3.2 meV (25.6 cm^{-1}) correspond à des composantes de spin le long de l'axe c [Loire, 2011a].

Les branches de magnons mesurées expérimentalement en référence [Loire, 2011a] ainsi que les simulations théoriques les reproduisant sont montrées en Figure 6.8.

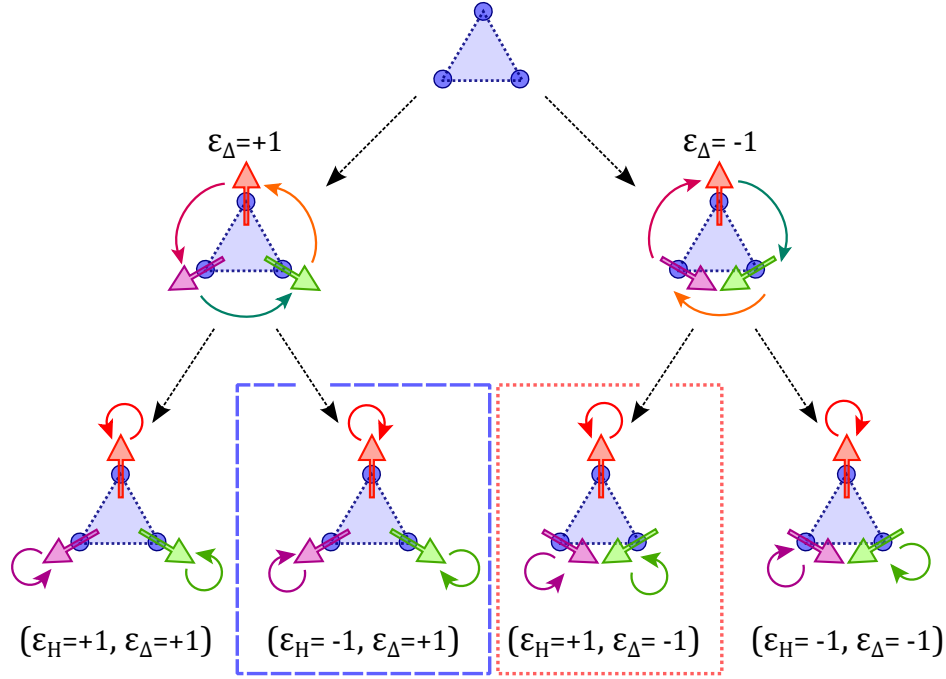


FIGURE 6.7 – Représentation schématique des quatre états fondamentaux magnétiques chiraux possibles : les états de chiralité droite dans le plan (a, b) ($\epsilon_{\Delta} = 1$) sont représentés à gauche et les états de chiralité gauches dans le plan (a, b) ($\epsilon_{\Delta} = -1$) sont représentés à droite. Les états fondamentaux chiraux observés expérimentalement pour une structure de chiralité droite ou gauche sont entourés en bleu (tirets) et en rouge (pointillés) respectivement.

Les mesures de spectroscopie THz de la référence [Chaix, 2013] montrent également (en centre de zone de Brillouin) des excitations qu'ils identifient comme des modes de magnons à 12.9 cm^{-1} (1.61 meV) et 13.1 cm^{-1} (1.63 meV) avec une largeur spectrale à 10 K de 0.8 cm^{-1} (soit 0.1 meV) (cf. Fig 6.10).

6.1.3 Multiferroïcité dans $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

Polarisation ferroélectrique

Jusqu'à très récemment, le caractère multiferroïque du langasite de Fer au Niobium est resté controversé. En effet, pour être multiferroïque un matériau doit posséder au moins deux phases ferroïques coexistantes, soit ici une phase ferroélectrique coexistant avec l'ordre magnétique décrit plus haut. Or, des mesures de polarisation électrique effectuées dans la référence [Marty, 2008a] puis reproduites en référence [Loire, 2011a] ne permettaient pas de conclure à l'existence d'une polarisation ferroélectrique dans ce composé. Depuis, une polarisation le long de l'axe c a été observée en référence [Zhou, 2009] mais cette observation est en contradiction avec les prédictions théoriques de Lee *et al.* [Lee, 2010], qui prévoyaient une polarisation électrique dans le plan (a, b) . Les mesures très récentes qu'ils en ont faites

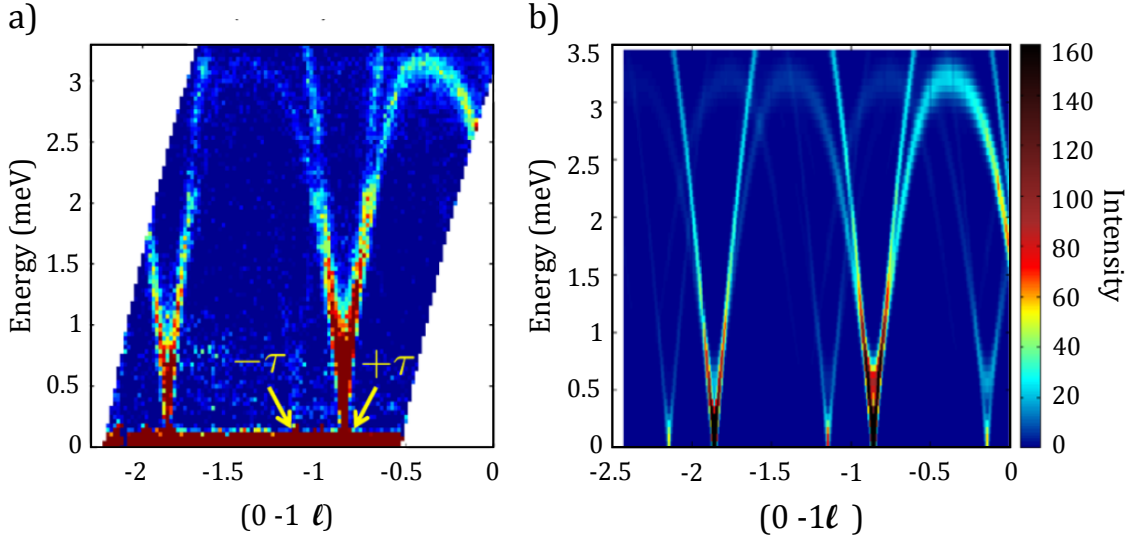


FIGURE 6.8 – Mesures **(a)** par diffusion inélastique de neutrons et simulations théoriques **(b)** des ondes de spin dans $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ extraites de la référence [Loire, 2011a]

en référence [Lee, 2014] ainsi que des mesures de spectroscopie Mössbauer effectuées par Lyubutin *et al.* [Lyubutin, 2011] vont également dans le sens d’une polarisation contenue dans les plans (a, b) . Les observations expérimentales de la ferroélectricité, découverte très récemment dans ce composé, ne s’accordent donc pas encore sur sa direction principale.

Dans la phase paramagnétique, au dessus de $T_N \simeq 27$ K, la ferroélectricité est interdite pour des raisons de symétrie² et seul un ordre antiferroélectrique est autorisé [Schmid, 1973]. Lors de la transition magnétique à 27 K, certaines symétries peuvent être brisées (perte de l’axe d’ordre 3 ou des axes d’ordre 2) et rendre ainsi la ferroélectricité possible.

- Une transition du type P321 (groupe non polaire) \mapsto C2 (groupe polaire) où la symétrie d’ordre 3 est brisée autorise une polarisation ferroélectrique dans le plan (a, b) , ce qui est compatible avec les prédictions théoriques de Lee *et al.* [Lee, 2010] et les mesures Mössbauer récentes de Lyubutin *et al.* [Lyubutin, 2011].
- Une transition du type P321 (groupe non polaire) \mapsto D3 (groupe polaire), en revanche, où la symétrie d’ordre 2 est perdue, autorise une polarisation ferroélectrique le long de l’axe c , ce qui est compatible avec les mesures de Zhou *et al.* [Zhou, 2009].

Les travaux de Chaix *et al.* [Chaix, 2013] montrent que $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ est un bon candidat pour la perte de l’axe d’ordre 3 à la température de Néel, ce qui penche en faveur d’une polarisation électrique dans le plan (a, b) et qui est compatible avec les mesures expérimentales très récentes de Lee *et al.* [Lee, 2014]. Cependant la perte de l’axe 3 n’a, à ce jour, pas encore été prouvée expérimentalement et la question reste donc ouverte.

2. Le groupe d’espace P321, bien que non centro-symétrique est non polaire car il possède plusieurs axes de rotations non colinéaires.

Propriétés magnéto-électriques statiques

Le langasite de Fer au Niobium présente un couplage magnéto-électrique statique entre une polarisation ferroélectrique induite par un champ électrique et l'ordre magnétique. Ce couplage a été mis en évidence par des mesures macroscopiques de constante diélectrique. La Figure 6.9, extraite de la référence [Marty, 2010], montre l'évolution de la capacité électrique (qui est proportionnelle à la permittivité diélectrique), mesurée le long de l'axe c , en fonction de la température dans un échantillon monocristallin de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ soumis à un champ électrique de 100 kHz le long de l'axe c . On voit clairement qu'une anomalie est observée lors de la transition magnétique à 27 K.

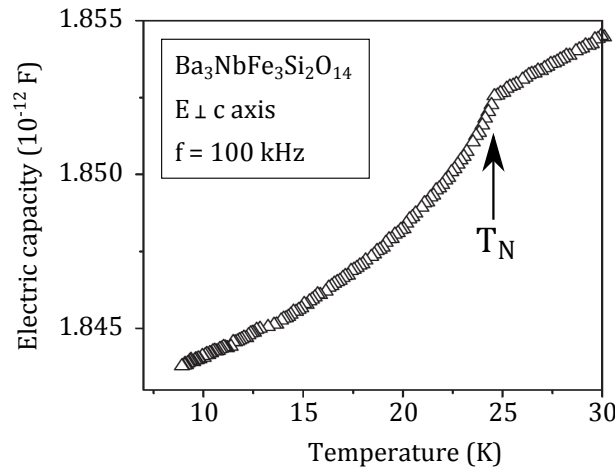


FIGURE 6.9 – Evolution de la capacité électrique en fonction de la température dans $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, extraite de la référence [Marty, 2010].

Les résultats très récents de Lee *et al.* [Lee, 2014] confirment l'existence d'un couplage magnéto-électrique important, cette fois-ci entre une polarisation électrique spontanée et l'ordre magnétique. Cet article montre l'apparition d'une polarisation ferroélectrique, principalement selon l'axe a , en dessous de la température de Néel magnétique, qui s'avère donc être également la température de Curie ferroélectrique du composé. La très forte variation de cette polarisation sous l'effet d'un champ magnétique, qui fait tourner la direction principale ferroélectrique dans le plan (a, b) (de l'axe a à champ nul à l'axe b à 9 T) est une preuve expérimentale supplémentaire d'un fort couplage magnéto-électrique dans $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Couplage magnéto-électrique dynamique

L'existence d'un couplage magnéto-électrique dynamique dans ce composé a été mise en évidence par les mesures de spectroscopie infrarouge de Chaix *et al.* [Chaix, 2013] qui révèlent la présence d'excitations hybrides de type électromagnons à basse température.

Ces excitations, mesurées autour de 25 cm^{-1} (voir Figure 6.10.a), sont ajustées par deux contributions gaussiennes centrées en 23 et 29 cm^{-1} , et correspondraient à deux modes de

magnons activés électriquement par un champ THz polarisé suivant l'axe c . On voit en effet (Figures 6.10.e et 6.10.f) que ces modes n'apparaissent pas sur les spectres THz obtenus pour une polarisation perpendiculaire à l'axe c du champ électrique d'excitation THz.

Les dépendances en température des spectres ainsi que des paramètres des fits gaussiens de ces modes hybrides (Figures 6.10.b, 6.10.c et 6.10.d) indiquent clairement que ces excitations ne suivent pas le comportement habituel en température des modes de magnons et qu'elles subsistent bien au delà de la température de Néel magnétique et jusqu'à environ 120 K, indiquant une transition de phase possible dans cette zone de températures. Cette transition, entre 100 et 150 K a d'ailleurs déjà été suggérée par des mesures de capacitance³ avec un champ électrique appliqué le long de l'axe c (voir la thèse de M. Hudl [Hudl, 2012] et les mesures de la référence [Marty, 2010] pour plus de détails). Cependant des preuves expérimentales supplémentaires sont nécessaires pour identifier plus précisément la nature et la température critique de cette transition.

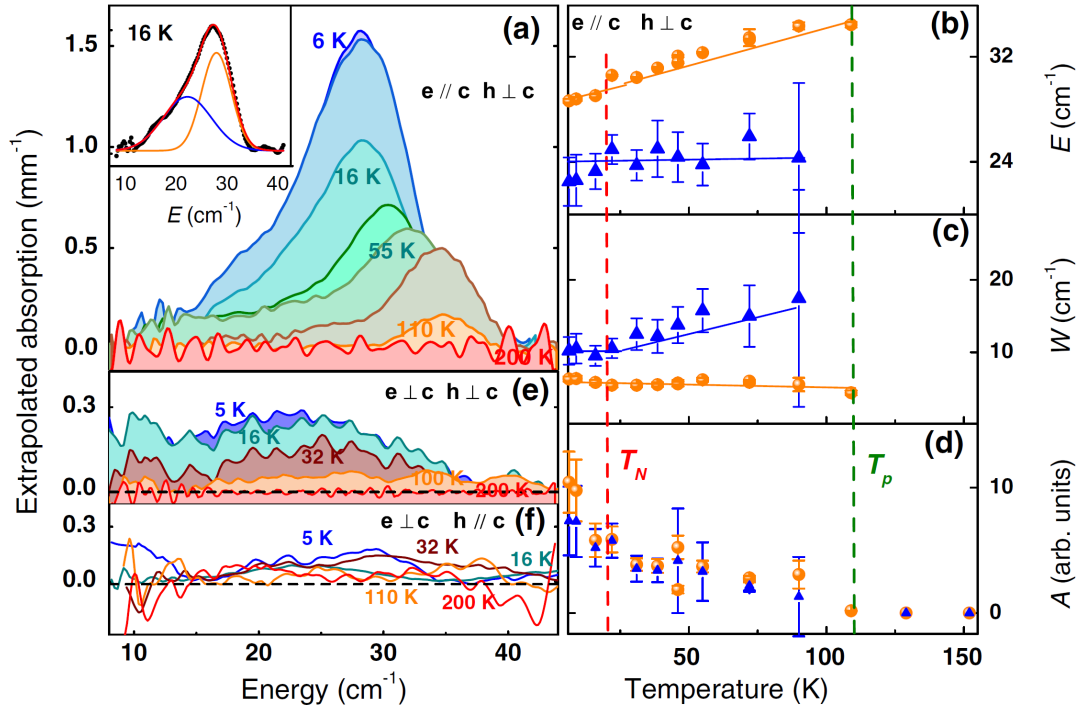


FIGURE 6.10 – Excitations THz extraites de la référence [Chaix, 2013]. A gauche : spectres d'absorption pour différentes configurations du champ THz, à droite, dépendance en température de l'énergie (b), de la largeur spectrale (c) et de l'aire (d) des ajustements gaussiens (montrés en insert de la Figure (a)) de l'excitation hybride magnéto-électrique.

3. c'est à dire de constante diélectrique.

6.1.4 Motivations de notre étude

Les mesures Raman des modes de phonons, que je présente dans un premier temps, alliés à des calculs théoriques ab-initio de structure nous ont permis de revisiter la symétrie de la phase paramagnétique et de chercher des sous-groupes du groupe d'espace P321 qui seraient en meilleur accord avec nos mesures. Les dépendances en température permettent, en outre, d'apporter des éléments en faveur de l'existence d'une transition de phase aux alentours de 120-130 K. La perte de l'axe 3 et la nature de l'abaissement de symétrie à la transition magnétique ainsi que les directions autorisées pour la polarisation ferroélectrique sont l'objet de ce chapitre.

L'étude des excitations de basse énergie, que je présente dans un second temps, nous ont permis de confirmer l'existence d'une excitation aux alentours de $25\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ et de l'étudier sous champ magnétique.

Les travaux que je présente dans ce chapitre sont le fruit d'une collaboration avec l'équipe de recherche de Sophie DeBrion, du groupe Magnétisme et Supraconductivité de l'Institut Néel de Grenoble pour les mesures THz complétant nos mesures Raman, ainsi qu'avec les théoriciens de l'équipe de Marie-Bernadette Lepetit du groupe Théorie de la Matière Condensée de l'Institut Néel et de l'Institut Laue-Langevin (ILL) pour les calculs de modes de phonons dans les différentes symétries.

6.2 Etude des modes de vibration du réseau

6.2.1 Echantillons

Les échantillons monocristallins de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ que nous avons étudiés sont présentés en Figures 6.11.a et 6.11.b. La synthèse de ces monocristaux a été effectuée par Jérôme Debray, Joël Balay, et Abdellali Hadj-Azzem du pôle Cristaux Massifs de l'Institut Néel. Il s'agit de deux plaquettes de 1 mm d'épaisseur issues du même monocristal et dont la surface a été préparée pour nos mesures par polissage à $1\text{ }\mu\text{m}$.

Le premier monocristal, appelé "lame Y", présente une surface perpendiculaire à l'axe a^* qui correspond à l'axe perpendiculaire aux axes cristallins b et c (Figure 6.11.a). Le second, appelé "lame Z", présente une surface perpendiculaire à l'axe c et donc dans le plan (a, b) (Figure 6.11.b). Les mesures combinées sur ces deux lames nous permettent de sonder les modes d'excitations pour toutes les configurations de polarisation possibles avec les champs électriques de la lumière incidente et diffusée polarisés selon les axes a^* , b et c .

6.2.2 Calcul des règles de sélection Raman

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour l'étude des symétries. C'est en effet une technique qui permet de sonder les excitations en sélectionnant leur symétrie à l'aide de configurations de polarisation particulières (Cf. Chapitre 2). Afin de pouvoir assigner les symétries des excitations présentes dans les mesures que je décris dans la section suivante,

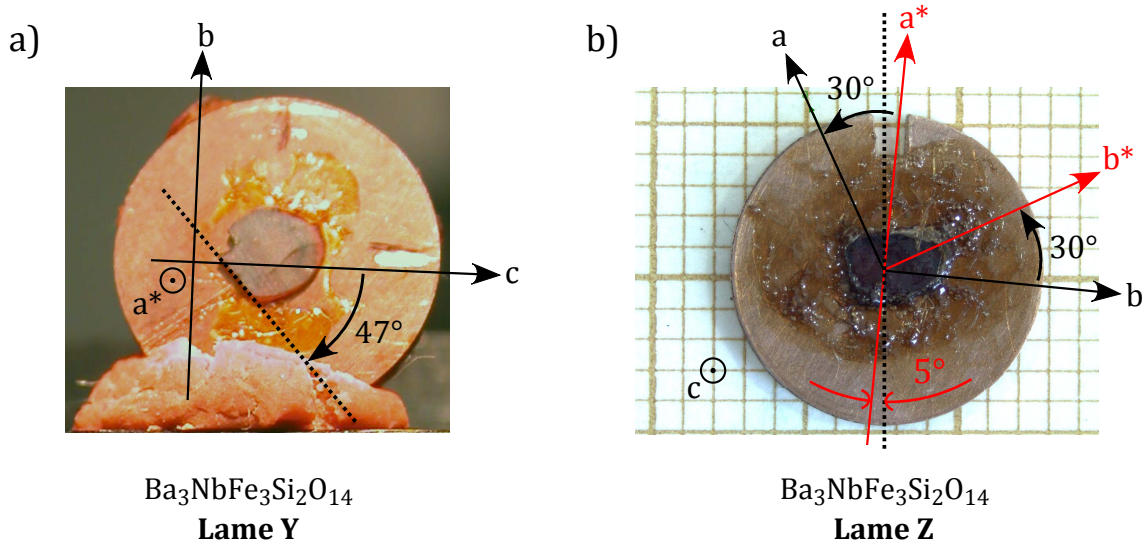


FIGURE 6.11 – Photos des échantillons et orientation des axes cristallographiques. Les droites en pointillés sont des repères visuels pour l'orientation des échantillons lors des différentes mesures : il s'agit d'un des bords de l'échantillon pour la lame Y (a) et de l'encoche du porte échantillon en cuivre pour la lame Z (b).

j'ai calculé les règles de sélection Raman attendues pour les différentes configurations de polarisation des champs électriques des faisceaux incidents et diffusés.

Modes d'excitations attendus

D'après les tables cristallographiques disponibles sur le Bilbao Crystallographic Server [Bilbao-CS, 2015a] [Hudl, 2012], 66 modes de vibration sont attendus en centre de Zone de Brillouin (au point Γ) dans le groupe d'espace P321 :

$$\Gamma_{vib} = 10 A_1 + 12 A_2 + 22 E$$

Tandis que les symétries A_1 et A_2 correspondent à des symétries de dimension 1, la symétrie E est une symétrie de dimension 2 et 44 modes de phonons de symétrie E (possiblement non dégénérés) sont attendus expérimentalement [Li, 2007]. Parmi ces trois symétries, deux seulement sont actives en Raman⁴ : les symétries A_1 et E. Nous nous attendons donc à observer 54 modes de phonons en spectroscopie Raman :

$$10 A_1 + 22 E_x + 22 E_y$$

4. Les symétries A_2 et E étant actives en spectroscopie infrarouge.

Les modes A_1 sont associés aux fonctions (x^2+y^2, z^2) tandis que les modes E_x et E_y sont associés aux fonctions $((x,y), (xz,yz), (x^2-y^2,xy), (J_x,J_y))$ et correspondent à des modes E en projection respectivement sur les axes a et b .

Tenseurs Raman

Les tenseurs Raman associés à ces symétries, extraits des tables cristallographiques du Bilbao Crystallographic Server [Bilbao-CS, 2015a] et exprimés dans la base trigonale (x,y,z) (correspondant aux axes (a,b,c) des Figures de la section 6.1) s'écrivent :

$$A_1 = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \quad E_x = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad E_y = \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

Nos mesures Raman étant effectuées dans la base orthonormée $\mathcal{B}^* = (a^*, b, c)$ et non dans la base trigonale $\mathcal{B} = (a, b, c)$, j'ai réexprimé ces trois tenseurs à l'aide des matrices de passage suivantes :

$$M = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad M^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

Les projections du tenseur Raman relatives aux symétries A_1 , E_x et E_y s'expriment donc⁵ :

$$A_1^* = A_1 = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \quad E_x^* = \begin{bmatrix} c & \frac{-2c}{\sqrt{3}} & \frac{d}{\sqrt{3}} \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad E_y^* = \begin{bmatrix} \frac{-c}{2} & \frac{-c\sqrt{3}}{2} & \frac{-2d}{\sqrt{3}} \\ \frac{-c\sqrt{3}}{2} & \frac{c}{2} & 0 \\ \frac{-d\sqrt{3}}{2} & \frac{d}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

Exemples de calcul d'intensité Raman pour les configurations $X^*(ZZ)\bar{X}^*$ et $X^*(ZY)\bar{X}^*$

L'intensité Raman I_R dans les différentes configurations de polarisation et pour chacune des symétries est proportionnelle à la réduction du tenseur Raman de la symétrie considérée (Γ_R) par les vecteurs directeurs des champs électriques incidents et diffusés de la lumière (\mathbf{e}_i et \mathbf{e}_d) :

$$I_R(\Gamma_R) \propto |\mathbf{e}_i \quad \Gamma_R \quad \mathbf{e}_d|^2 \quad (6.4)$$

Dans le cas de la configuration $X^*(ZZ)\bar{X}^*$ (c'est à dire en rétrodiffusion selon l'axe a^* et avec les polarisations de la lumière incidente et diffusées parallèles à l'axe c), les calculs d'intensité Raman des modes de différentes symétries donnent :

5. Les termes en gras et en bleu correspondent aux contributions qui deviennent non nulles lors du changement de base.

$$I_{ZZ}(A_1) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{bmatrix} \right|^2 = |a|^2$$

$$I_{ZZ}(E_x) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & \frac{-2c}{\sqrt{3}} & \frac{d}{\sqrt{3}} \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d}{\sqrt{3}} \\ d \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = 0$$

$$I_{ZZ}(E_y) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{-c}{2} & \frac{-c\sqrt{3}}{2} & \frac{-2d}{\sqrt{3}} \\ \frac{-c\sqrt{3}}{2} & \frac{c}{2} & 0 \\ \frac{-d\sqrt{3}}{2} & \frac{d}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{-2d}{\sqrt{3}} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = 0$$

Nous voyons donc que pour des lumières incidente et diffusée polarisées selon l'axe c , la seule symétrie pour laquelle l'intensité Raman est non nulle est la symétrie A_1 . Cette configuration de polarisations permet donc de sélectionner les excitations de symétrie A_1 .

De même, pour des mesures dans la configuration $X^*(ZY)\bar{X}^*$ (c'est à dire avec la polarisation de la lumière incidente selon l'axe c et la polarisation de la lumière diffusée selon l'axe b), les calculs d'intensité Raman pour les différentes symétries actives en Raman s'écrivent :

$$I_{ZY}(A_1) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = 0$$

$$I_{ZY}(E_x) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & \frac{-2c}{\sqrt{3}} & \frac{d}{\sqrt{3}} \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{-2c}{\sqrt{3}} \\ -c \\ d \end{bmatrix} \right|^2 = |d|^2$$

$$I_{ZY}(E_y) \propto \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{-c}{2} & \frac{-c\sqrt{3}}{2} & \frac{-2d}{\sqrt{3}} \\ \frac{-c\sqrt{3}}{2} & \frac{c}{2} & 0 \\ \frac{-d\sqrt{3}}{2} & \frac{d}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{-c\sqrt{3}}{2} \\ \frac{c}{2} \\ \frac{d}{2} \end{bmatrix} \right|^2 = \left| \frac{d}{2} \right|^2$$

Cette configuration de polarisation permet donc de sélectionner tous les modes E (E_x et E_y confondus).

Règles de sélection

Les règles de sélection Raman calculées de la même façon que précédemment pour les 8 configurations de polarisations, en rétrodiffusion selon a^* et selon b , sur la lame Y et la lame Z respectivement, sont résumées en Table 6.2.

TABLE 6.2 – Règles de sélection Raman, calculées dans la base orthonormée $\mathcal{B}^* = (a^*, b, c)$, pour les différentes configurations de polarisations et en rétrodiffusion selon la normale à la surface de chacun des échantillons. les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs calculées de l'intensité Raman pour chacune des symétries actives.

Lame Y (rétrodiffusion selon a^*)			
$X^*(ZZ)\bar{X}^*$	$A_1 (a^2)$	-	-
$X^*(YY)\bar{X}^*$	$A_1 (a^2)$	$E_x (c^2)$	$E_y (\frac{c^2}{4})$
$X^*(YZ)\bar{X}^*$	-	$E_x (d^2)$	-
$X^*(ZY)\bar{X}^*$	-	$E_x (d^2)$	$E_y (\frac{d^2}{4})$
Lame Z (rétrodiffusion selon c)			
$Z(X^*X^*)\bar{Z}$	$A_1 (a^2)$	$E_x (c^2)$	$E_y (\frac{c^2}{4})$
$Z(YY)\bar{Z}$	$A_1 (a^2)$	$E_x (c^2)$	$E_y (\frac{c^2}{4})$
$Z(X^*Y)\bar{Z}$	-	$E_x (\frac{4c^2}{3})$	$E_y (\frac{3c^2}{4})$
$Z(YX^*)\bar{Z}$	-	-	$E_y (\frac{3c^2}{4})$

On remarque que les symétries A_1 , E_x et E_y sont respectivement sélectionnées par les configurations de polarisation $X^*(ZZ)\bar{X}^*$, $X^*(YZ)\bar{X}^*$ et $Z(YX^*)\bar{Z}$. Nous avons cependant préféré nous baser sur les 4 configurations de polarisation de chacun des échantillons pour assigner nos excitations expérimentales.

Ainsi, pour la lame Y, les modes A_1 et E_x sont visibles sur les spectres obtenus en configuration $X^*(ZZ)\bar{X}^*$ et $X^*(YZ)\bar{X}^*$ respectivement. Les modes E_y sont obtenus en comparant les spectres obtenus en configurations $X^*(YZ)\bar{X}^*$ et $X^*(ZY)\bar{X}^*$. Pour la lame Z, les modes E_y sont sélectionnés dans la configuration $Z(YX^*)\bar{Z}$, les modes E_x sont assignés par comparaison des spectres obtenus en configurations $Z(YX^*)\bar{Z}$ et $Z(X^*Y)\bar{Z}$ et les modes A_1 sont déduits par comparaison des spectres en configurations de polarisation parallèles avec les spectres obtenus en configuration $Z(X^*Y)\bar{Z}$.

6.2.3 Identification des modes de phonons

Nos deux échantillons ont été insérés dans un cryostat ARS pouvant descendre en température jusqu'à 8 K et mesurés en configuration de rétrodiffusion. Le laser utilisé est un laser solide Torus 532 de longueur d'onde 532 nm filtré en fréquence grâce à un filtre Notch Optigrate en réflexion et filtré en puissance pour n'avoir pas plus de 20 mW arrivant sur les échantillons.

Les spectres Ramans obtenus à 15 K dans les différentes configurations de polarisations sur la lame Y et sur la lame Z sont respectivement montrés en Figures 6.12 et 6.13. Grâce aux règles de sélection calculées précédemment, nous sommes en mesure d'identifier un grand nombre de modes phononiques.

Sur ces spectres, 45 modes de phonons ont été identifiés et attribués à chacune des trois symétries (A_1 , E_x et E_y) en se référant aux règles de sélection Raman de la Table 6.2. Les Tables 6.3 et 6.4 récapitulent les énergies⁶, extraites par ajustement lorentzien des mesures à 15 K, de chacun des modes de vibration observé dans nos mesures Raman ainsi que les symétries qui leur ont été assignées.

Notons que nous retrouvons tous les modes relevés dans la thèse de M. Hudl. Nous détectons en outre 24 modes supplémentaires par rapport à ces mesures (non publiées, cf. [Hudl, 2012]).

Nous observons donc 44 des 54 modes prédits par la théorie : les 10 modes A_1 , 17 modes E_x et 17 modes E_y soit 34 des 44 modes E attendus. Tous les modes mesurés dans la thèse de M. Hudl ont été retrouvés dans nos mesures. Les assignements sont identiques à l'exception des modes à 509 et 884 cm^{-1} qui sont attribués à la symétrie A_1 chez M. Hudl et à la symétrie E_y dans nos mesures. Ces deux modes correspondent à des pics Raman de faible intensité dans les configurations de polarisations mesurées par M. Hudl (1/20^e du pic de plus grande intensité) et sortent à peine du fond, ce qui peut expliquer une erreur d'assignement, tandis que nous mesurons 5 configurations de polarisations supplémentaires (dont une où ces modes sont très intenses) ce qui nous donne plus de précision sur l'attribution des modes.

Les mesures de spectroscopie THz effectuées sur les mêmes échantillons monocristallins par Sophie DeBrion et Laura Chaix sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL ont permis de sonder les modes de symétrie A_2 , non actifs en Raman et de compléter nos mesures. Les

6. La résolution pour le montage utilisé pour les mesures présentées dans ce chapitre est inférieure à 2 cm^{-1} pour la position absolue des pics et nous permet de détecter des variations relatives de l'ordre de 0.1 cm^{-1} .

TABLE 6.3 – Modes de phonons mesurés à 15 K par spectroscopie Raman et symétries associées (tirées des règles de sélections de la Table 6.2). Une comparaison avec les mesures Raman de la thèse de M. Hudl [Hudl, 2012] est faite sur les deux colonnes de droite. Les lignes grisées correspondent aux modes que nous avons assignés à une symétrie A_1 .

Mesures expérimentales (cette thèse)		Mesures expérimentales (M. Hudl)	
Energie (cm^{-1})	Symétrie associée	Energie (cm^{-1})	Symétrie associée
83	E_x	-	-
96	E_y	-	-
99	A_1	-	-
129	E_x	-	-
140	E_y	-	-
148	E_x	147	E
181	A_1	183	A_1
190	E_x	189	E
197	A_1	199	A_1
206	E_x	201	E
218	A_1	-	-
226	E_x	-	-
231	E_y	-	-
250	E_x	251	E
273	E_x	-	-
288	A_1	-	-
301	E_x	303	E
321	E_y	-	-
327	E_y	-	-
331	A_1	333	A_1
362	E_x	-	-
408	E_y	-	-
418	E_x	416	E

TABLE 6.4 – (*Suite de la Table 6.3*) Modes de phonons mesurés à 15 K par spectroscopie Raman et symétries associées (tirées des règles de sélections de la Table 6.2). Une comparaison avec les mesures Raman de la thèse de M. Hudl [Hudl, 2012] est faite sur les deux colonnes de droite. Les lignes grisées correspondent aux modes que nous avons assignés à une symétrie A_1 .

Mesures expérimentales (cette thèse)				Mesures expérimentales (M. Hudl)	
Energie (cm ⁻¹)		Symétrie associée		Energie (cm ⁻¹)	Symétrie associée
422			E _y	-	-
454			E _y	-	-
480		E _x		-	-
503			E _y	503	E
509			E _y	510	A ₁
525			E _y	-	-
566		E _x		567	E
573	A ₁			573	A ₁
615			E _y	615	E
621		E _x		-	-
630			E _y	-	-
677		E _x		675	E
718			E _y	-	-
758			E _y	-	-
772	A ₁			777	A ₁
781	A ₁				
836			E _y	-	-
868		E _x		869	E
884			E _y	885	A ₁
937		E _x		942	E
983	A ₁			982	A ₁
Total : 44	10 A ₁	17 E _x	17 E _y	Total : 22	8 A ₁ + 12 E

TABLE 6.5 – Modes de phonons extraits des mesures de spectroscopie THz de nos collaboratrices (S. DeBrion et L. Chaix). Les assignations entre parenthèses sont obtenues par comparaison avec les assignations Raman, les autres sont extraites directement des règles de sélection THz. Dans le premier cas et pour une symétrie E, l'énergie de l'excitation Raman associée est également donnée dans les parenthèses.

Energie (cm ⁻¹)	Symétrie associée	
71	(A ₂)	-
82	-	(E, 83)
87	(A ₂)	-
96	-	(E, 96)
126	(A ₂)	-
128	-	(E, 129)
142	-	(E, 140)
189	-	(E, 190)
196	-	-
227	-	(E, 226)
236	-	(E, 231)
250	-	(E, 250)
260	(A ₂)	-
290	-	-
301	-	(E, 301)
316	-	-
322	-	(E, 321)
408	-	(E, 408)
411	-	(E, 418)
430	(A ₂)	-
455	-	(E, 454)
484	-	(E, 480)
524	-	(E, 525)
546	A ₂	-
565	-	-
598	A ₂	-
608	-	E
640	-	E
847	-	E
917	-	E
983	A ₂	-
Total : 32	8 A ₂	22 E

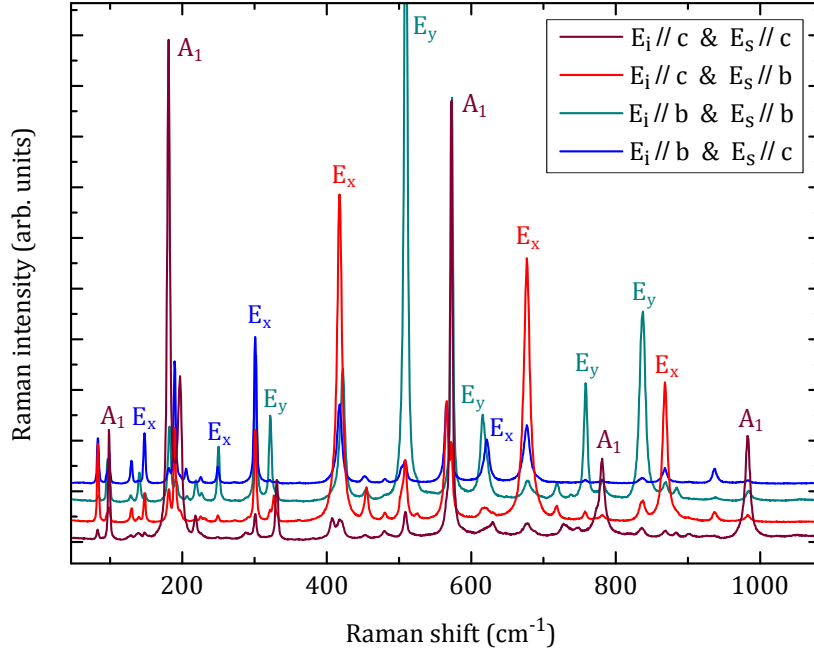


FIGURE 6.12 – Spectres Raman obtenus sur la lame Y à 15 K dans la plage spectrale 40-1150 cm^{-1} pour différentes configurations de polarisation du champ électrique de la lumière incidente et diffusée. Les règles de sélection Raman décrites dans le texte sont observées clairement et les assignements associés sont indiqués sur certains des modes d’excitations de forte intensité.

modes relevés lors de ces mesures sont reportés en Table 6.5. Les assignements de ces modes proviennent, soit directement des règles de sélection THz, soit, dans la plupart des cas, de comparaison avec les attributions tirées des mesures Raman que j’ai présentées plus haut. En effet, lorsqu’aucun mode n’est observé en Raman dans des énergies proches ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$), j’ai considéré que le mode pouvait être assigné à une symétrie A_2 . Inversement, lorsqu’un mode E est observé en Raman dans la même plage d’énergie, j’ai considéré qu’il pouvait s’agir du même mode E observé en THz. En revanche, dans les cas où un mode THz est proche de deux modes attribués à des symétries différentes en Raman, aucune attribution n’a été faite à partir des mesures Raman. Les détails de ces mesures de spectroscopie THz sont donnés dans notre article [Toulouse, 2015].

Notons que sur les 10 modes A_2 et 44 modes E attendus, 8 modes A_2 et 22 modes E ont été identifiés dans ces mesures de spectroscopie THz. Les excitations observées dans les spectres THz (cf. [Toulouse, 2015]) ayant une largeur spectrale importante, il est possible que d’autres modes se cachent dans les épaulements des pics, ce qui expliquerait le nombre moindre de modes observés.

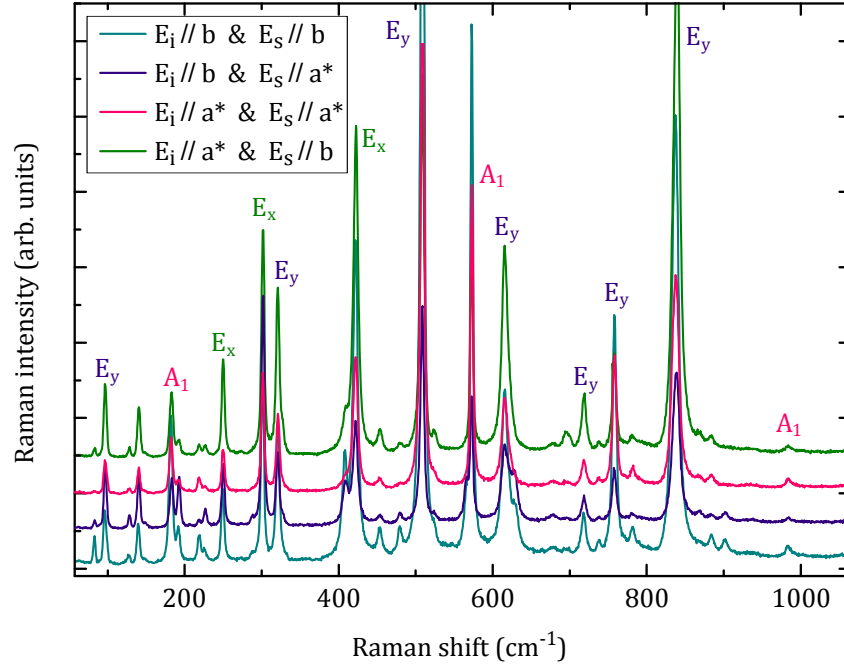


FIGURE 6.13 – Spectres Raman obtenus sur la lame Z à 15 K dans la plage spectrale 40-1150 cm^{-1} pour différentes configurations de polarisation du champ électrique de la lumière incidente et diffusée. Les règles de sélection Raman décrites dans le texte sont observées clairement et les assignements associés sont indiqués sur certains des modes d'excitations de forte intensité.

6.2.4 Dépendances en température des modes de phonons Raman

Afin de mieux comprendre la dynamique du réseau lors de la transition magnétique et lors de la possible transition aux alentours de 120-130 K, et afin d'obtenir des informations sur les éventuels abaissments de symétrie, nous avons suivi ces excitations jusqu'à température ambiante sur chacune des deux lames.

Dans les spectres Raman obtenus sur les deux échantillons, peu de changements sont observés en température. Les spectres Raman à 10 K et à 280 K (dans la configuration $X^*(YY)\bar{X}^*$ où toutes les symétries sont visibles) sont superposés en Figure 6.14. Le nombre de modes de phonons observés est inchangé entre 10 K et 190 K et certains modes de faible intensité présents à proximité de modes intenses ne sont plus résolus au-delà. Les températures caractéristiques qui nous intéressent étant en dessous de 190 K, nous pouvons raisonnablement conclure que le nombre de modes de phonons n'est pas impacté ni par la transition magnétique à 27 K ni par une possible transition à 120-130 K. Le suivi des modes de phonons en spectroscopie THz confirme ce résultat : aucun des modes observés en THz ne disparaît entre 10 et 300 K.

Afin d'observer l'effet des transitions sur les excitations du réseau, j'ai ajusté par une fonction Lorentzienne chaque pic d'excitation Raman dans chacun des spectres (pour les dif-

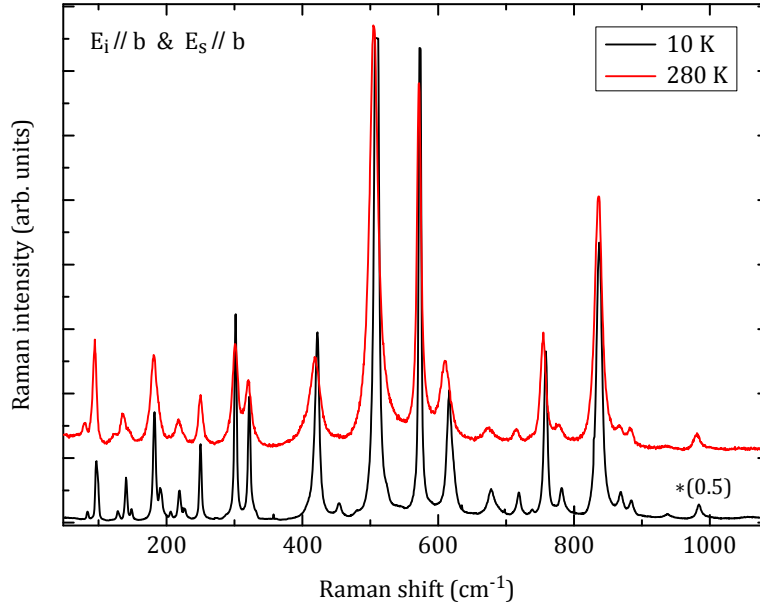


FIGURE 6.14 – Spectres Raman obtenus sur la lame Y en configuration $X^*(YY)\bar{X}^*$ à 10 K (en noir) et à 280 K (en rouge).

férentes températures et les différentes configurations de polarisation). Lors de nos mesures, les pas en température ont été resserrés autour des températures critiques afin de mieux cibler les effets des transitions.

La Figure 6.15.a montre les énergies, obtenues par ajustement lorentzien, de certains des modes de phonons les plus intenses. Nous voyons que la plupart des modes de phonons semblent connaître un durcissement aux alentours de 30 K, ce qui signe leur sensibilité à la transition magnétique et l'existence d'un couplage spin-phonon dans ce composé. En outre, certains modes présentent un amollissement inhabituel entre 120 et 150 K, ce qui semble confirmer l'existence d'une transition de phase dans cette zone de températures. Cet amollissement est particulièrement visible en Figure 6.15.a sur les modes de phonons A_1 à 99 cm^{-1} , 181 cm^{-1} et 573 cm^{-1} .

Les modes qui présentent ce comportement de type mode mou aux alentours de 130 K sont principalement des modes A_1 : tous les modes A_1 , à l'exception de celui à 218 cm^{-1} (dont l'intensité est trop faible pour avoir un ajustement fiable et qui est un épaulement du pic à 226 cm^{-1}), présentent ce comportement, ainsi que les 4 modes E à 301 cm^{-1} (E_x), 630 cm^{-1} (E_y), 836 cm^{-1} (E_y) et 868 cm^{-1} (E_x). Notons que la symétrie A_1 est celle qui contient toutes les symétries et c'est la seule qui contient la symétrie axiale d'ordre 3. Cet amollissement des énergies des modes A_1 (et de quelques modes E) peut donc être un signe d'une brisure de la symétrie d'ordre 3 comme de la symétrie d'ordre 2.

La Figure 6.16 montre les dépendances en température des énergies des excitations présentant cet amollissement inhabituel entre 120 et 150 K. La zone de température 100-160 K

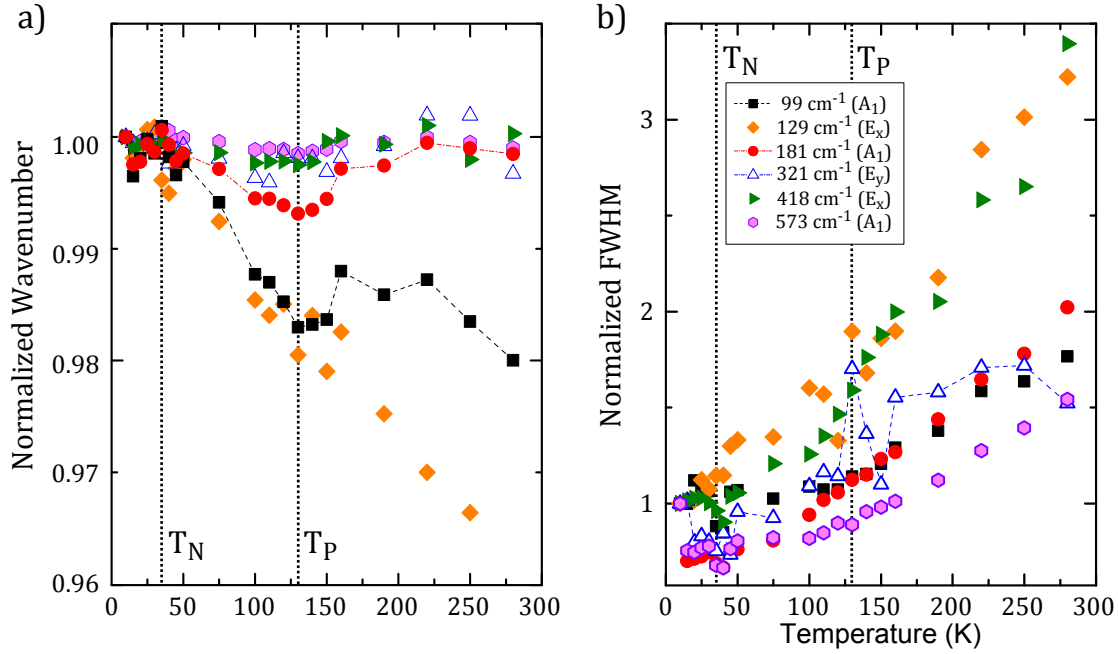


FIGURE 6.15 – Dépendance en température des énergies (a) et largeurs à mi-hauteur (b) de certains modes de phonons intenses, obtenues par ajustement lorentzien des pics et normalisées à 10 K. Les lignes en pointillés sont des repères visuels pour repérer les transitions.

est surlignée en mauve pour le repère visuel. Comme on le voit, l'amplitude de cet amollissement est de moins de 1%, ce qui est très délicat à observer et nécessite une grande stabilité de l'expérience⁷.

La dépendance en température de la largeur spectrale⁸ des modes de phonons, normalisée à 10 K, est montrée en Figure 6.15.b. Comme attendu, la plupart des pics Raman sont plus fins à basse température, ce qui indique un temps de vie plus important de l'excitation. Le mode E_y à 321 cm⁻¹ présente cependant un comportement inhabituel avec un élargissement spectral aux alentours de T_P = 130 K, ce qui correspond à la température d'apparition de l'excitation hybride magnéto-électrique observée par Chaix *et al.* [Chaix, 2013] et à la possible transition évoquée précédemment.

6.2.5 Calculs ab-initio

Des calculs ab-initio de structure ont été effectués par Hamdi Barkaoui et Marie-Bernadette Lepetit, de l'Institut Néel et de l'Institut Laue Langevin de Grenoble, et comparés à nos

7. Les dépendances en température ont d'ailleurs systématiquement été effectuées en un seul run sur 48 h afin d'éviter les biais de mesure dus à des variations des paramètres du set-up (température de la salle, stabilisation en puissance du laser au démarrage (et donc échauffement variable sur l'échantillon)... etc).

8. Largeur spectrale à mi-hauteur (FWMH) obtenue lors des ajustements des pics Raman par des fonctions Lorentziennes.

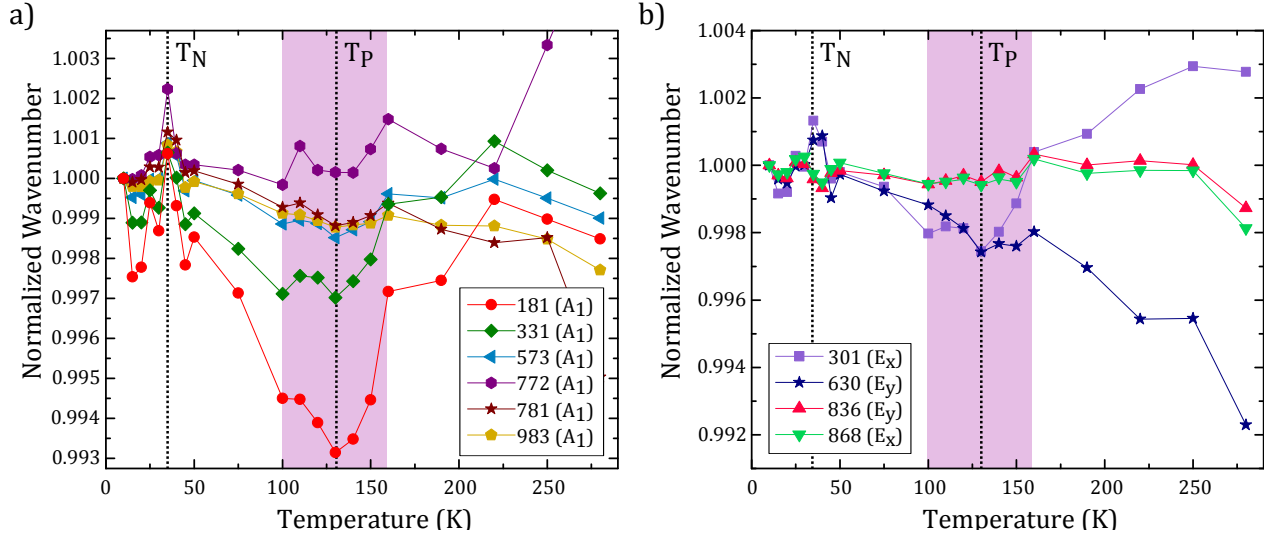


FIGURE 6.16 – Dépendance en température des énergies (a) et largeurs à mi-hauteur (b) de certains modes de phonons intenses, obtenues par ajustement lorentzien des pics et normalisées à 10 K. Les lignes en pointillés sont des repères visuels pour repérer les transitions.

mesures expérimentales. Ces calculs, de théorie de la fonctionnelle densité (DFT), ont été effectués en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, décrite en référence [Becke, 1993], pour optimiser la géométrie et calculer les énergies des modes de phonons dans le groupe d'espace P321.

La Table 6.6 donne les modes calculés dans le groupe d'espace P321 et leur symétrie ainsi que les comparaisons avec les mesures et les attributions expérimentales. Les lignes surlignées en gris correspondent aux modes prédits théoriquement et qui, soit n'ont aucun mode expérimental correspondant soit ont un mode expérimental mesuré avec une symétrie différente.

Nous voyons ainsi que 29 des 43 modes théoriques correspondent à des modes expérimentaux avec un accord en énergie de moins de 10 cm^{-1} . Huit modes de phonons calculés théoriquement ont été associés à des modes expérimentaux avec des énergies ayant un moins bon accord : les modes A_2 prédits à 222, 472, 516, 559 et 968 cm^{-1} qui ont été mesurés à 236, 430, 546, 598 et 983 cm^{-1} respectivement et les modes E à 392, 440 et 465 cm^{-1} qui ont été associés aux modes Raman à 408, 454 et 480 cm^{-1} . Enfin, un mode théorique est orphelin (à 99 cm^{-1}), tandis que quatre autres sont associés à des modes dont les attributions expérimentales ne correspondent pas (deux dans la symétrie A_1 et deux dans la symétrie A_2). Notons que les assignements de certains des modes IR (à 140 et 236 cm^{-1}), tirés d'une comparaison avec les mesures Raman, ne correspondent pas aux symétries prédites par ces calculs.

De plus, 12 des modes observés expérimentalement ne sont pas reproduits par ces calculs dans le groupe d'espace P321, 11 de ces modes étant observés en Raman et 2 en infrarouges. La Table 6.8 regroupe ces modes de phonons non prédits dans P321.

TABLE 6.6 – Modes de phonons extraits des calculs ab-initio de structure dans le groupe d'espace P321 et comparaison avec les mesures Raman et THz ainsi qu'avec les assignements expérimentaux.

Calculs dans P321		Raman		IR	
Energie (cm ⁻¹)	Représentation irréductible	Energie (cm ⁻¹)	Assignement expérimental	Energie (cm ⁻¹)	Assignement expérimental
71	A ₂	-	-	71	(A ₂)
81	E	83	E	82	(E)
84	A ₂	-	-	87	(A ₂)
92	E	96	E	96	(E)
96	A ₁	99	A ₁	-	-
99	E	none		none	
125	A ₂	-	-	126	(A ₂)
127	E	129	E	128	(E)
140	A ₂	-	-	142	(E)
141	E	140	E	-	-
181	E	190	E	189	(E)
183	A ₁	181	A ₁	-	-
193	A ₁	197	A ₁	-	-
196	E	206	E	196	-
222	A ₂	-	-	236	(E)
224	A ₁	218	A ₁	-	-
230	E	226	E	227	(E)
251	E	250	E	250	(E)
252	E	-	-	260	(A ₂)
280	A ₂	273	E	-	-
289	E	288	A ₁	290	-
301	E	301	E	301	(E)
322	E	321	E	322	(E)
335	A ₁	331	A ₁	-	-
392	E	408	E	weak	-
408	E	418	E	411	(E)
440	E	454	E	weak	-
465	E	480	E	484	(E)
472	A ₂	-	-	430	(A ₂)
491	A ₁	503	E	-	-
516	A ₂	-	-	546	A ₂
520	E	525	E	524	(E)

TABLE 6.7 – (*Suite de la Table 6.6*) Modes de phonons extraits des calculs ab-initio de structure dans le groupe d'espace P321 et comparaison avec les mesures Raman et THz ainsi qu'avec les assignements expérimentaux.

Calculs dans P321		Raman		IR	
Energie (cm^{-1})	Représentation irréductible	Energie (cm^{-1})	Assignement expérimental	Energie (cm^{-1})	Assignement expérimental
559	A_2	-	-	598	A_2
563	E	566	E	565	-
565	A_1	573	A_1	-	-
599	E	615	E	608	E
625	E	622	E	-	-
789	A_1	781	A_1	-	-
831	E	836	E	847	E
870	A_2	868	E	-	-
878	A_1	884	E	-	-
904	E	-	-	917	E
968	A_2	-	-	983	A_2
981	A_1	983	A_1	-	-

TABLE 6.8 – Modes de phonons expérimentaux non reproduits par les calculs dans P321.

Raman		IR	
Energie (cm^{-1})	Assignement	Energie (cm^{-1})	Assignement
148	E	weak	-
-	-	316	-
362	E	-	-
422	E	-	-
509	E	-	-
630	E	640	E
677	E	-	-
718	E	-	-
758	E	-	-
772	E	-	-
937	E	-	-

L'accord entre ces calculs et les résultats expérimentaux n'étant pas excellent, il nous a semblé judicieux de regarder du côté des sous-groupes de P321. Les modes E_x et E_y étant dégénérés en Raman, ce qui n'est pas prédit théoriquement dans le groupe d'espace P321, nous nous sommes tournés vers le sous-groupe C2 pour lequel la symétrie d'ordre 3 est supprimée. Dans ce sous-groupe de P321, les symétries des modes sont transformées de la façon suivante :

$$\begin{array}{ccc}
 \text{P321} & \rightarrow & \text{C2} \\
 \hline
 A_1 & \mapsto & A, \\
 A_2 & \mapsto & B, \\
 E & \mapsto & A+B
 \end{array}$$

Les calculs des énergies et des symétries des modes de phonons dans le groupe d'espace C2 ainsi que les comparaisons avec les valeurs expérimentales des énergies sont montrés en Table 6.9. Les lignes surlignées en gris clair indiquent les modes théoriques orphelins, c'est à dire pour lequel aucun mode expérimental n'a pu être associé dans la bonne gamme d'énergie.

Notons que ces calculs prédisent des modes de phonons d'énergie négative dans la symétrie B, ce qui est le signe que ce groupe d'espace est instable pour cette structure. Marie-Bernadette Lepetit et Hamdi Barkaoui ont donc envisagé un abaissement supplémentaire de symétrie avec le sous-groupe P1, n'ayant plus qu'une représentation irréductible, notée A. Les modes de phonons calculés sont donnés en Table 6.10.

Comme attendu avec cet abaissement de symétrie (où on perd les axes de symétrie d'ordre 2), tous les modes de phonons prédits sont à présent stables. On peut voir que tous les modes théoriques peuvent être associés à des modes expérimentaux avec un très bon accord (à moins de 6.1 cm^{-1} près). Seuls cinq modes entre 600 et 800 cm^{-1} n'ont pas pu être reproduits par ces calculs théoriques. Ils figurent en Table 6.11.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées des résultats de ces calculs ab-initio. Tout d'abord, le groupe d'espace P321 habituellement assigné à ce composé ne semble pas être à même de décrire précisément les modes de phonons observés expérimentalement. L'hypothèse d'une structure appartenant à un sous-groupe de P321 pour lequel la symétrie d'ordre 3 le long de l'axe c est brisée, y compris à température ambiante pour la phase paramagnétique, semble permettre de mieux décrire les mesures de spectroscopie Raman et THz. Concernant la direction de la polarisation ferroélectrique, une structure dans le groupe d'espace P1, qui brise à la fois la symétrie d'ordre 3 et les symétries d'ordre 2 dans le plan (a, b) , autoriserait une polarisation le long de l'axe c et dans le plan (a, b) , ce qui permettrait de réconcilier les différentes observations de la littérature.

Concernant la non-reproductibilité par la théorie des modes de phonons entre 600 et 800 cm^{-1} , l'hypothèse de modes dûs à des impuretés cristallines est à exclure car ces modes sont pour certains très intenses et ont déjà été observés dans d'autres mesures expérimentales (cf. [Hudl, 2012]). La possibilité d'une maille multiple est donc à considérer, d'autant plus que la maille magnétique correspond dans ce composé à une maille de multiplicité 7 selon l'axe c.

TABLE 6.9 – Modes de phonons extraits des calculs ab-initio de structure dans le groupe d'espace C2 et comparaison avec les mesures Raman et THz.

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Calculs dans C2 Symétrie (cm^{-1})		Raman cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Calculs dans C2 Symétrie (cm^{-1})	
		B	-137	321	322	A	320
		B	-17	331		A	333
	71	B	76	362		B	379
83	82	A	81			A	391
	87	A	93	408	411	B	402
99		A	96	418		A	406
96	96	{	A	422		B	419
			B		430	A	438
		B	110	454		B	450
		B	116			A	465
	126	A	124			B	469
129	128	B	124	480		B	473
	142	B	137		484	A	488
140		A	139	503		B	515
148	weak	B	145	509		A	517
		B	174	525	524	B	519
181		{	A		546	B	556
			A			A	561
190	189	{	B	573		A	562
			A		565	B	563
197	196		A	566		B	591
206			B		598	A	594
218/222			A	615	608	B	621
226	227		A	622		A	623
	236		B	630		A	788
		{	B	781		A	831
250	250		A	836		B	841
			B		847	B	868
	260		B	868		A	876
273			B	884		A	905
	290	{	A		917	B	906
			B			B	965
301	301		A	937		A	978
	316		B	983	983		

TABLE 6.10 – Modes de phonons extraits des calculs ab-initio de structure dans le groupe d'espace P1 et comparaison avec les mesures Raman et THz.

Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Calculs dans P1 Symétrie (cm ⁻¹)		Raman cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Calculs dans P1 Symétrie (cm ⁻¹)		
83	71	A	74	321 331 362	316 322	A	319 320 333	
	87	{	A		82 83 84	{	A	392 393
			A		93 94		A	407
			A		96 97		A	408 439
96	96	{	A	98	430	A	440	
129	126		A	124	{	A	465 466	
	128	{	A	124 124		A	473	
			A	139		484	A	489
140	142	A	140	503		A	512	
148	weak	A	142	509		A	517	
181		{	A	179 180 181	524 546	A	517 557	
			A	181	{	A	560	
			A	192		A	561	
190	189	A	194	566	565	A	563	
197	196	A	196	573		A	595	
206		A	222		598	A	597	
218		A	223	615	608	A	623	
222		A	229	622		A	625	
226	227	A	230	630		A	789	
250	236	A	249	781		A	832	
	250	{	A	836	847	A	832	
	A		250	A		868		
273	260	A	250	868		A	875	
		A	279	884		A	905	
weak	290	{	A	288 288	917	{	A	905
			A	299			A	963
301	301	{	A	301	937 983		A	978
			A		983	983	A	

TABLE 6.11 – Modes de phonons expérimentaux non reproduits par les calculs dans C2 et P1.

Raman	IR
Energie (cm^{-1})	Energie (cm^{-1})
-	640
677	-
718	-
758	-
772	-

Des calculs ab-initio des modes de phonons ont donc été effectués par Hamdi Barkaoui dans des mailles doubles et triples selon l'axe c , dans le groupe d'espace P321. Ces calculs ne donnent pas de modes dans la région spectrale $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Il faudrait alors considérer des multiplicités supérieures, y compris dans les sous-groupes de P321 testés précédemment mais les calculs étaient trop volumineux pour être menés. En revanche, de nouveaux modes de phonons de très basses énergies ($<70\text{ cm}^{-1}$) ont été prédits par les calculs pour des mailles doubles ou triples, ce qui peut être en accord avec les mesures d'excitations de basses énergies que je présente par la suite.

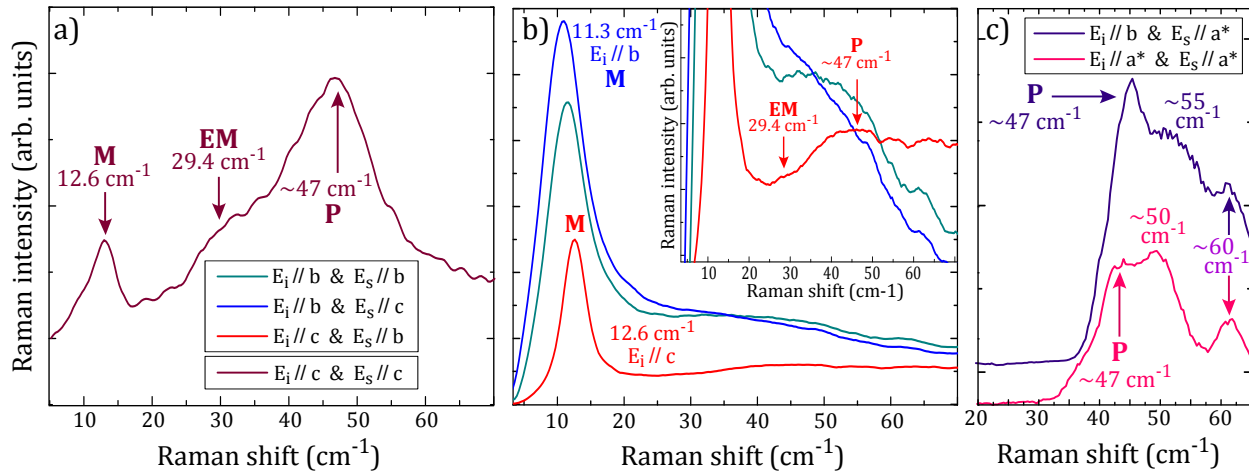


FIGURE 6.17 – Spectres Raman de basse énergie obtenus sur la lame Y (en rétrodiffusion selon a^*) dans les configuration de polarisation $X^*(ZZ)\bar{X}^*$ (en a)), $X^*(YY)\bar{X}^*$ (courbe verte), $X^*(YZ)\bar{X}^*$ (courbe bleue) $X^*(ZZ)\bar{X}^*$ (courbe rouge) (en b)) et $Z(YX^*)\bar{Z}$ (courbe violette) et $Z(X^*X^*)\bar{Z}$ (courbe rose) (en c)).

6.3 Exploration des excitations de basse énergie

6.3.1 Mesures Raman à basse température

Les Figures 6.17 montrent les spectres Raman, dans la région spectrale de basse énergie entre 8 et 70 cm^{-1} , obtenus à 10 K dans les quatre configurations de polarisation sur la lame Y.

Nous voyons que les deux modes de magnons mesurés en référence [Chaix, 2013] à 12.9 et 13.1 cm^{-1} sont retrouvés à 11.3 cm^{-1} dans les spectres Raman en polarisations croisées et à 12.6 cm^{-1} dans les spectres Raman en polarisations parallèles. Une excitation plus large est mesurée aux alentours de 29.4 cm^{-1} (les valeurs des énergies sont obtenus par des ajustements lorentziens des pics) lorsque le champ électrique de la lumière incidente est polarisé selon l'axe c. L'énergie de cette excitation correspond à celle des modes hybrides magnéto-électriques observés dans les mesures de spectroscopie THz de Chaix *et al.*. Nous pouvons d'ailleurs voir sur les spectres de la Figure 6.18 qu'une seconde excitation aux alentours de 24.8 cm^{-1} est également mesurée dans une seconde série de mesures. Enfin, une excitation large à 47 cm^{-1} et deux excitations de très faible intensité à 50 et 62 cm^{-1} sont également observées.

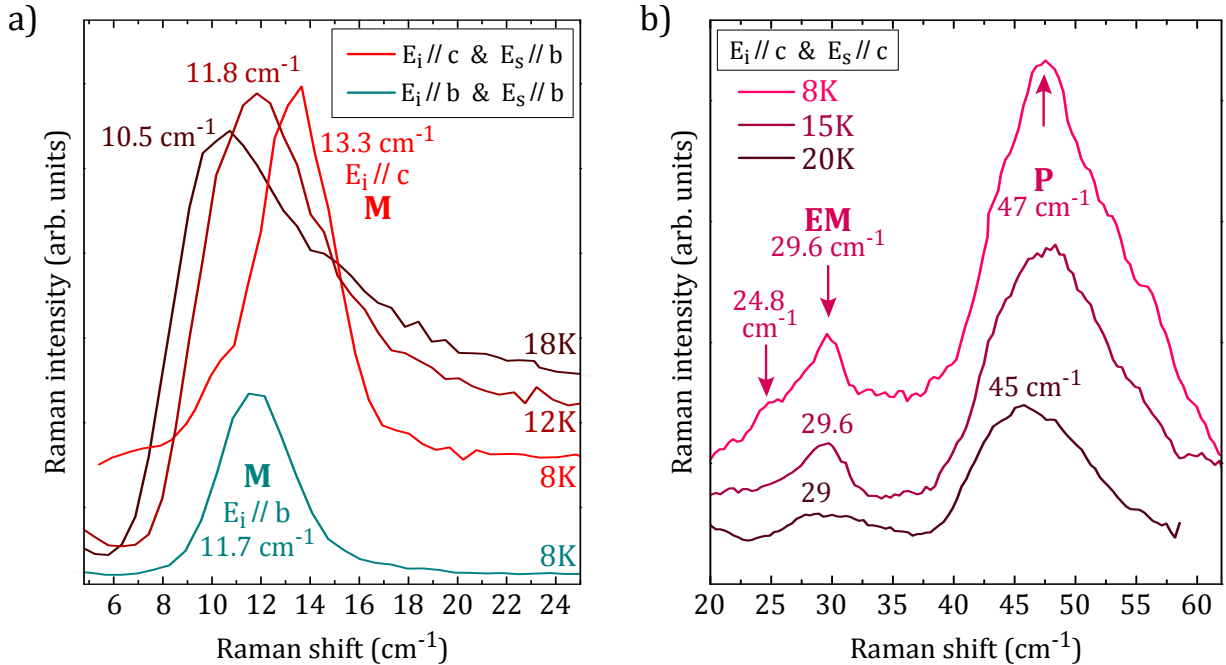


FIGURE 6.18 – Dépendance en température entre 8 et 20 K des spectres Raman de basses énergies, obtenus en configuration $X^*(ZY)\bar{X}^*$ (a) et $X^*(ZZ)\bar{X}^*$ (b).

6.3.2 Dépendance en température

Pour déterminer la nature de ces excitations, nous avons effectuée une deuxième série de mesures en température au passage de la température de Néel. Les spectres Raman obtenus dans différentes configurations de polarisations sur les deux échantillons sont montrés en Figures 6.18.a et 6.18.b. Nous voyons que le pic Raman à 13 cm^{-1} , sélectionné pour E_i le long de l'axe c , décroît en énergie et en intensité lorsqu'on s'approche de la température de Néel et disparaissent au dessus de T_N . Ce comportement est typique d'un mode de magnon et les énergies sont en bon accord avec les mesures précédentes de Chaix *et al.* ce qui confirme le caractère magnétique de cette excitation.

Deux excitations larges sont observées à 24.8 cm^{-1} et 29.6 cm^{-1} en configuration de polarisations parallèles et le long de l'axe c . Leurs énergies correspondent parfaitement à celles des excitations hybrides magnéto-électriques observées en référence [Chaix, 2013]. On voit leur intensité diminuer lorsque la température augmente (surtout pour celle à 24.8 cm^{-1}), mais des mesures à plus hautes température sont nécessaires pour confirmer les observations de Chaix *et al.* qui les voient disparaître aux alentours de 120 K .

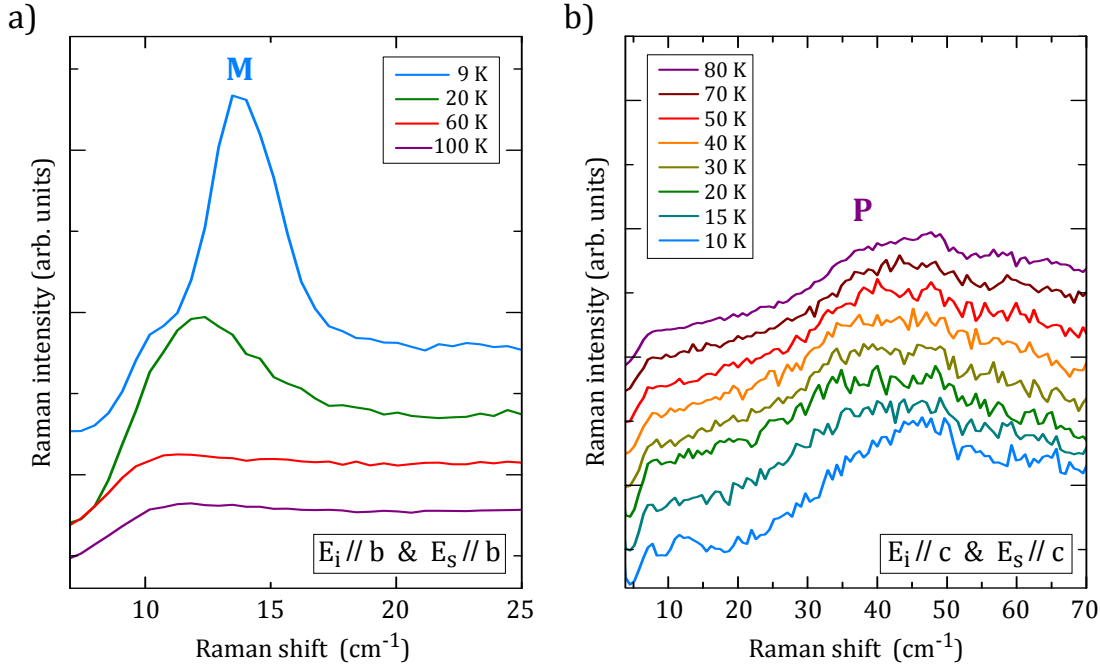


FIGURE 6.19 – Dépendance en température entre 10 et 100 K des spectres Raman de basses énergies, obtenus en configuration $X^*(YY)\bar{X}^*$ (a) et $X^*(ZZ)\bar{X}^*$ (b).

Afin de confirmer ces résultats, une troisième série de mesures en température, de 10 à 100 K , a été effectuée. Les spectres, en polarisation parallèles le long des axes b et c , sont montrés respectivement en Figures 6.19.a et 6.19.b. Nous observons bien à nouveau la disparition à T_N de l'excitation à 11 cm^{-1} , mesurée avec E_i selon b , ce qui confirme sa nature magnonique, en accord avec la littérature [Chaix, 2013]. Malheureusement, cette série

de mesures ayant été effectuées après les mesures sous champ magnétique que je présente dans la section suivante et durant laquelle les échantillons ont été légèrement contraints⁹, nous ne retrouvons pas les excitations à 25 et 29 cm^{-1} . Le suivi des modes de basse énergie entre 45 et 60 cm^{-1} au passage de la température de Néel ne montre pas de sensibilité particulière, ce qui est un élément en faveur de leur nature phononique, en accord avec les calculs ab-initio pour des mailles multiples. Des mesures ultérieures suivant en température ces excitations au delà de 120 K (et idéalement jusqu'à température ambiante) seraient intéressantes et nécessaires pour confirmer la disparition des excitations larges à 25 et 29 cm^{-1} .

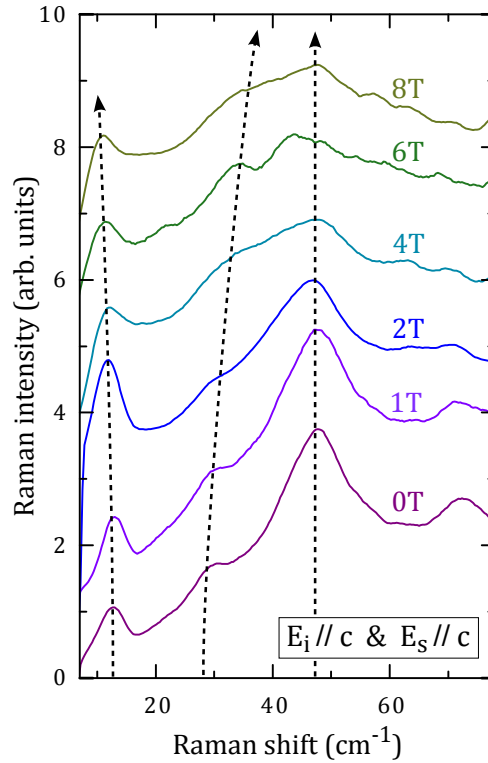


FIGURE 6.20 – Spectres Raman à 10 K des basses énergies sur la lame Y en configuration $X^*(ZZ)\bar{X}^*$ entre 0 et 8 T.

6.3.3 Mesures Raman sous champ magnétique

Pour étudier l'effet d'un champ magnétique permanent sur ces excitations de basse énergie, j'ai mesuré les deux lames de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ dans le cryostat Oxford décrit en Chapitre 3. J'ai ainsi pu appliquer un champ permanent, perpendiculairement à la surface des échantillons, avec une intensité variable de 0 à 8 T. Malheureusement, la lame Z s'est décollée sous

9. Le système porte échantillon étant fait pour retenir les échantillons magnétiques qui ont tendance à se décoller sous champ, une contrainte mécanique est *de facto* appliquée à haut champ pour éviter que les échantillons ne se décollent.

l'effet du champ à partir de 2 T et nous n'avons pas pu la suivre en champ magnétique. Les spectres obtenus jusqu'à 8 T sur la lame Y, et donc avec un champ permanent parallèle à l'axe a^* , sont montrés en Figure 6.20.

On retrouve le mode de magnon à 13 cm^{-1} , dont l'énergie diminue légèrement sous champ de 13 à 9 cm^{-1} entre le spectre sous champ nul et celui à 8 T. L'excitation large à 29.6 cm^{-1} est également suivie sous champ, elle durcit pour atteindre environ 35 cm^{-1} à 8 T.

Le mode à 47 cm^{-1} est aussi observé et semble ne pas bouger sous champ, ce qui est un indice en faveur d'une nature non magnétique en accord avec l'hypothèse des modes de phonons de basse énergie.

6.4 Conclusion et perspectives expérimentales

Nos mesures de basses énergies nous ont permis d'observer les deux modes de magnons à 11 et 13 cm^{-1} déjà mesurés en spectroscopie THz dans la littérature. Leur suivi en température confirme leur nature magnétique puisqu'ils disparaissent à T_N . L'application d'un champ magnétique permanent le long de l'axe a^* semble également avoir un effet sur l'énergie de ces pics que l'on voit diminuer progressivement avec le champ.

Deux excitations larges entre 25 et 30 cm^{-1} , dont les énergies correspondent aux électromagnons de la littérature, ont également été retrouvées dans nos mesures à basses énergies. Leur dépendance en température jusqu'à 30 K semble correspondre aux mesures de Chaix *et al.* mais un suivi au delà serait nécessaire pour confirmer leur disparition à 120 K.

Des modes supplémentaires de basses énergies ont été observés entre 45 et 60 cm^{-1} . Leur dépendance en température et en champ magnétique ne montrent aucune sensibilité, ni à la température de transition magnétique ni à l'effet d'un champ magnétique extérieur permanent. Ces observations sont en faveur d'une nature phononique pour ces excitations qui sont décrites par des calculs ab-initio dans une maille cristalline multiple.

L'observation des modes de phonons entre 10 et 300 K sont en faveur de l'existence d'une transition aux alentours de 120-130 K, avec l'observation d'un amollissement inhabituel de certains modes de phonons dans cette zone de températures. Les calculs ab-initio effectués par l'équipe de Marie-Bernadette Lepetit et leur comparaison avec les modes de phonons observés expérimentalement semblent de plus indiquer un abaissement de symétrie du réseau, avec une perte de l'axe d'ordre 3 voire des axes d'ordre 2, peut-être même déjà à température ambiante.

Nos mesures ne nous permettent pas aujourd'hui de conclure avec certitude sur les symétries du réseau mais des mesures supplémentaires pourraient nous renseigner. En particulier, afin d'élucider l'impact de la transition à $T_P \approx 120\text{-}130 \text{ K}$ sur la structure et ses symétries et une éventuelle perte de l'axe d'ordre 3, il serait intéressant, dans des expériences ultérieures, d'effectuer des mesures Raman en faisant tourner les polarisations de 120° dans le plan (a,b) et de suivre ces trois configurations¹⁰ en température au passage de T_P .

10. Il faudrait bien évidemment faire ces mesures en configuration de polarisations parallèles, car pour un

Des mesures Raman des basses énergies sous champ électrique seraient également intéressantes pour confirmer le caractère hybride magnéto-électrique des excitations à $25\text{-}30\text{ cm}^{-1}$. Le dépôt d'un conducteur transparent à la surface de l'échantillon (ITO), permettrait d'appliquer un gradient uniforme de champ électrique à travers l'échantillon, comme effectué sur BiFeO_3 par Rovillain *et al.* [Rovillain, 2010].

échantillon dont la surface est dans le plan (a,b) ce sont les seules configuration où toutes les symétries sont sélectionnées (et en particulier la symétrie A_1 qui contient la symétrie d'ordre 3).

Chapitre 7

Deux composés de type II : $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ et TbMnO_3

7.1 Introduction

Un couplage direct entre l'ordre magnétique et la ferroélectricité a été démontré dans de nombreux matériaux multiferroïques dits de type II ou "magnéto-électriques", dans lesquels la ferroélectricité apparaît lors d'une transition magnétique (voir Chapitre 1). C'est le cas par exemple dans TbMn_2O_5 [Hur, 2004], $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [Lawes, 2005] ou MnWO_4 [Taniguchi, 2006]. Cependant, la polarisation ferroélectrique induite magnétiquement dans ces matériaux a tendance à être de faible intensité (de l'ordre de $100 \mu\text{C.m}^{-2}$) et la température de transition magnétique est généralement très basse et bien en dessous du point d'ébullition de l'azote liquide¹, ce qui restreint les applications technologiques de ces composés. Quelques rares matériaux multiferroïques magnéto-électriques, comme les hexaferrites [Kimura, 2005] ou CuO [Kimura, 2008], présentent un ordre électrique polaire à des températures proches de la température ambiante. Cependant l'intensité des polarisations ferroélectriques qui y apparaissent sont très faibles par comparaison à celles qui apparaissent dans les multiferroïques de type I (comme BiFeO_3 par exemple où la polarisation est de l'ordre de $10\,000 \mu\text{C.m}^{-2}$).

Deux matériaux de type II sont cependant très prometteurs et présentent des ordres ferroélectriques avec des polarisations importantes : la manganite de Terbium, TbMnO_3 , qui présente une polarisation de $800 \mu\text{C.m}^{-2}$ en dessous de 40 K [Kimura, 2003] et la quadruple manganite de calcium $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ dans laquelle une ferroélectricité "géante" de $2870 \mu\text{C.m}^{-2}$ induite magnétiquement à 90 K a très récemment été découverte [Johnson, 2012]. Ces composés, dans lesquels la ferroélectricité est induite par des ordres magnétiques frustrés complexes, sont également des candidats de choix pour l'étude de la frustration magnétique et de son influence dans l'apparition d'une ferroélectricité "géante".

C'est sur ces deux matériaux, qui présentent un fort couplage magnéto-électrique et dans lesquels des électromagnons (excitations hybrides magnéto-électriques) ont été observés et/ou prédits [Pimenov, 2006a, Chupis, 2007, Lu, 2012], que porte ce chapitre. La première partie se concentrera sur l'étude de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ dans sa forme monocristalline et en particulier sur

1. Les températures de Néel magnétiques de ces composés sont en général en dessous de 30 K

les excitations de basses énergies où nous observons deux modes d'électromagnons. Dans la seconde partie, je présenterai les expériences préliminaires pour suivre l'évolution des électromagnons de TbMnO_3 sous champ électrique et sous pression.

7.2 Monocristaux de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$: une observation des électromagnons par spectroscopie Raman

La manganite au calcium $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, aussi parfois appelée "quadruple manganite de calcium", a été découverte au début des années 2000. D'abord étudiée sous forme de poudre [Przenioslo, 2002] puis de polycristaux [Zhu, 2010], ce n'est que depuis très récemment qu'elle a pu être synthétisée et étudiée sous forme monocristalline [Johnson, 2012]. Il s'agit d'un composé complexe, siège d'un magnétisme frustré, et dans lequel une polarisation ferroélectrique impropre, induite magnétiquement, a été mesurée.

Les multiples propriétés chirales, en particulier, rendent ce matériau très intéressant d'un point de vue fondamental. En effet, deux ordres hélicoïdaux, un ordre polaire puis un ordre magnétique (hélice de spins), apparaissent successivement dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. D'un point de vue applicatif, la valeur très importante de la ferroélectricité induite par l'apparition de l'ordre hélicoïdal rend ce composé très attractif, d'autant plus que la température critique associée est au dessus du point d'ébullition de l'azote liquide [Mostovoy, 2012].

7.2.1 Présentation du composé et état de l'art

Structure

A hautes températures, au dessus de 440 K, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ cristallise dans le groupe d'espace cubique $\text{Im}\bar{3}$ pour former une structure de type pérovskite [Przenioslo, 2002, Zhang, 2011]. La maille cristalline cubique de cette structure est montrée en Figure 7.1. Elle comporte deux sites inéquivalents pour les manganèses. Les sites A de la structure pérovskite classique (ABO_3), sont occupés par des ions manganèse de valence +3 et des ions calcium, tandis que les sites B, placés au centres d'octaèdres d'oxygènes, sont occupés par des ions manganèse de valence +3.25. Notons que cette maille est une maille double ($\text{Ca}_2\text{Mn}_{14}\text{O}_{28}$) et qu'elle contient 4 octaèdres d'oxygènes, d'où le nom de "quadruple manganite de calcium" souvent utilisé dans la littérature pour ce composé.

Une transition structurale du premier ordre, où le réseau se déforme rhomboédriquement, a lieu à 440 K. En dessous de 440 K (et à température ambiante), la structure rhomboédrique de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ a pour groupe d'espace $\text{R}\bar{3}$ et les vecteurs directeurs des axes cristallins s'écrivent $a_{Rh} = (-1, 1, 0)$, $b_{Rh} = (0, -1, 1)$ et $c_{Rh} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ dans la base pseudo-cubique $\mathcal{B} = (a_{Pc}, b_{Pc}, c_{Pc})$ [Przenioslo, 2002, Bochu, 1980]. La structure peut être décrite par une maille cristalline trigonale simple ou une maille multiple hexagonale² et est schématisée en Figure 7.2.

2. C'est cette maille multiple hexagonale ainsi que les axes a , b et c qui y sont associés que nous allons utiliser dans la suite de ce chapitre.

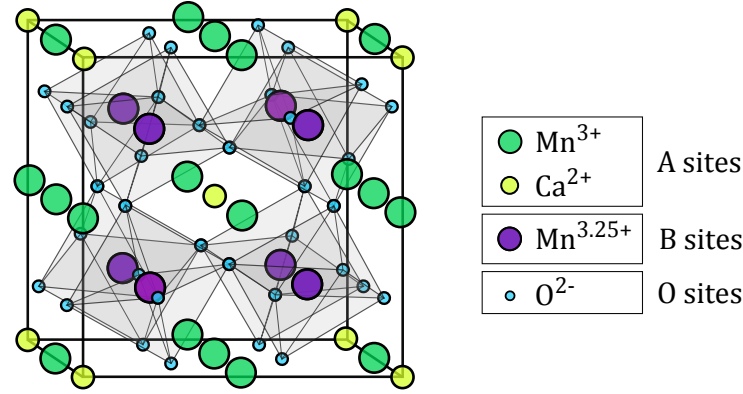


FIGURE 7.1 – Représentation schématique de la maille cristalline de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ dans sa structure cubique $\text{Im}\bar{3}$ (au dessus de 440 K). Les deux sites inéquivalents des manganèses sont représentés de couleurs différentes. La valence des manganèses situés dans les sites A de la structure pérovskite est de +3 tandis que celle des manganèses situés dans les sites B est de +3.25.

Dans cette structure $\text{R}\bar{3}$, les manganèses occupent trois types de sites inéquivalents, de symétries différentes. Les ions Mn_1 occupent des sites de symétrie $\bar{1}$ aux positions de Wyckoff 9e et occupent un tiers des sites A de la structure pérovskite (le tiers restant étant occupé par les ions calcium). Les ions Mn_2 et Mn_3 occupent les sites B de la structure pérovskite pseudo-cubique, de symétries $\bar{1}$ et $\bar{3}$, aux positions de Wyckoff 9d et 3b respectivement. Ils occupent le centre des octaèdres d'oxygène et sont arrangés selon des plans triangulaires (Mn_2 , Mn_3) empilés selon l'axe c , représentés en Figure 7.2.a, entre lesquels des plans (Mn_1 , Ca), représentés en Figure 7.2.c, sont intercalés³. A température ambiante, les ions Mn_1 portent une charge de +3 tandis que les ions Mn_2 et Mn_3 sont de valence mixte +3.25 [Zhang, 2011]. La correspondance avec la structure cubique précédente et la représentation dans la maille pseudo-cubique est montrée en Figures 7.2.b et 7.2.d.

Une transition supplémentaire, isostructurale, vers un ordre de charge intervient à 250 K. Les orbitales électroniques autour des manganèses des sites B ne sont plus équivalentes et les ions Mn_2 et Mn_3 acquièrent des valences nominales de +3 et +4, respectivement [Perks, 2012]. L'arrangement structural de ces différentes orbitales tourne autour de l'axe de symétrie d'ordre 3 (axe c) d'un plan (a,b) à l'autre, ce qui laisse le groupe de symétrie de la structure inchangé.

Cette onde de densité de charge, qui modifie les longueurs des liaisons formées entre les $\text{Mn}_{2,3}$ avec leurs voisins, génère ainsi une modulation structurale le long de l'axe c dont les

3. Les plans (Mn_1 , Ca) et (Mn_2 , Mn_3) ne sont pas représentés sur les mêmes figures pour plus de lisibilité mais ils sont intercalés le long de l'axe c : les ions Ca^{2+} sont situés en dessous et au dessus des ions Mn_3 selon l'axe c , tandis que les positions des Mn_1 se superposent à celles des Mn_2 .

détails sont donnés en référence [Perks, 2012]. Cette modulation, hélicoïdale, est incommensurable et a pour vecteur de propagation $q_C \simeq (0, 0, 2.077)$.

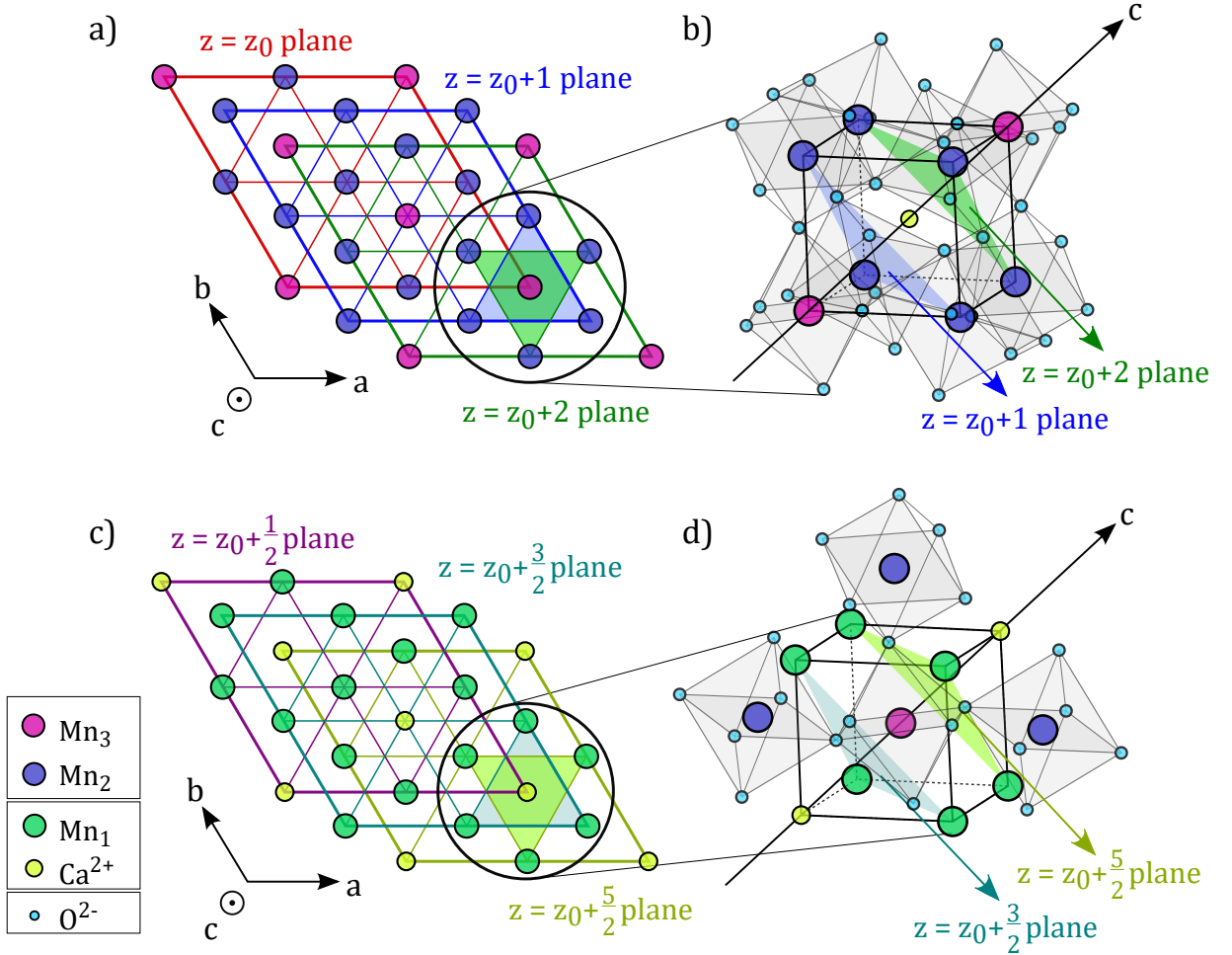


FIGURE 7.2 – Représentation schématique de la structure trigonale de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ en dessous de 440 K : (a) plans triangulaires de manganèses (Mn_2 , Mn_3), superposés selon l'axe c (les mailles hexagonales des différents plans sont représentées en gras et en rouge, bleu et vert respectivement), (c) plans triangulaires de manganèse-calcium (Mn_1 , Ca), superposés selon l'axe c (les mailles hexagonales des différents plans sont représentées en gras et en violet, cyan et jaune respectivement) et (b) et (d) représentations pseudo-cubiques associées. Afin de différencier les ions $\text{Mn}_{2,3}$ qui n'ont plus la même valence en dessous de 250 K, ils sont représentés respectivement en rose (Mn^{4+}) et en bleu (Mn^{3+}).

Magnétisme

Le Manganèse étant une espèce magnétique, les ions Mn^{3+} ($3d^4$, $S = 2$, $L = 2$) et Mn^{4+} ($3d^3$, $S = \frac{3}{2}$, $L = 3$) sont responsables de l'apparition d'un ordre magnétique. La structure en plans triangulaires décrite plus haut est responsable de l'apparition d'un magnétisme frustré donnant lieu à des propriétés complexes. En effet, deux transitions d'origine magnétique surviennent successivement à $T_{N1} = 90$ K et $T_{N2} = 48$ K [Przeniosło, 1999, Sánchez-Andújar, 2009].

A 90 K, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ transite vers une première phase antiferromagnétique, que nous appellerons AFM_I , et dans laquelle les spins des différents sous-réseaux de Manganèse (Mn_1 , Mn_2 et Mn_3) s'ordonnent perpendiculairement à l'axe c de la maille hexagonale. Cet ordre magnétique anisotrope, où les spins sont confinés dans les plans (a,b) , est représenté en Figure 7.3.b. Les positions superposées des différents ions Mn_1 , Mn_2 et Mn_3 sont également montrés (Fig. 7.3.a) pour servir de repère visuel pour le lecteur.

Dans chacun des plans triangulaires (Mn_2 , Mn_3), les spins des Mn_2 sont parallèles entre eux, ainsi que ceux des Mn_3 , formant deux sous-réseaux magnétiques. Les moments des Mn_1 , situés dans les plans (Ca, Mn_1) , sont, quant à eux, tous parallèles entre eux dans chacun des plans [Johnson, 2012].

Ces spins tournent de 124° d'un plan au suivant, formant une modulation hélicoïdale incommensurable dont la périodicité le long de l'axe c est deux fois plus petite que celle de l'onde de densité de charge ($\lambda_M = 2\lambda_C$). Il semble donc que la modulation de densité de charge présente dans la phase paramagnétique en dessous de 250 K verrouille la direction de la modulation magnétique qui apparaît en dessous de T_{N1} [Perks, 2012]. Les mesures neutrons sur poudre de la référence [Johnson, 2012] ont, de plus, déterminé que ces hélices de spin se propagent selon le vecteur de propagation $k_1 = (0, 1, 0.963)$ (exprimé dans la base hexagonale).

Les spins de chacune des hélices sont orientés comme ceux des hélices voisines (au sein d'un même plan), ce qui a pour conséquence que la symétrie globale de la structure magnétique de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ est Γ_3 [Perks, 2012] comme mis en évidence par le triangle tracé en gras en Figure 7.3.b.

En dessous de $T_{N2} = 50$ K, une seconde transition magnétique, vers la phase que nous noterons AFM_{II} , intervient. Dans cette phase, une modulation supplémentaire des spins dans les plans (a,b) apparaît, le vecteur de propagation des hélices magnétiques se dédouble et on observe deux directions de propagations données par $k_2 = k_1 - (0, 0, \delta) = (0, 1, 0.880)$ et $k_3 = k_1 + (0, 0, \delta) = (0, 1, 1.042)$ [Johnson, 2012]. Ces deux vecteurs d'onde, proches l'un de l'autre, conservent la direction de propagation privilégiée imposée lors de la première transition à 90 K et donnée par $k_1 = (0, 1, 0.963)$. Ce dédoublement est en accord avec les résultats de la référence [Sławiński, 2012] qui prédit un vecteur d'onde moyen constant à travers les deux phases et qui décrit la modulation magnétique supplémentaire dans la phase AFM_{II} comme un mode de battement de l'ordre magnétique de la phase AFM_I . L'origine d'une telle phase magnétique complexe demeure obscure mais ses propriétés de symétrie, en particulier en ce qui concerne la chiralité, semblent être très similaires à la phase magnétique de plus hautes températures.

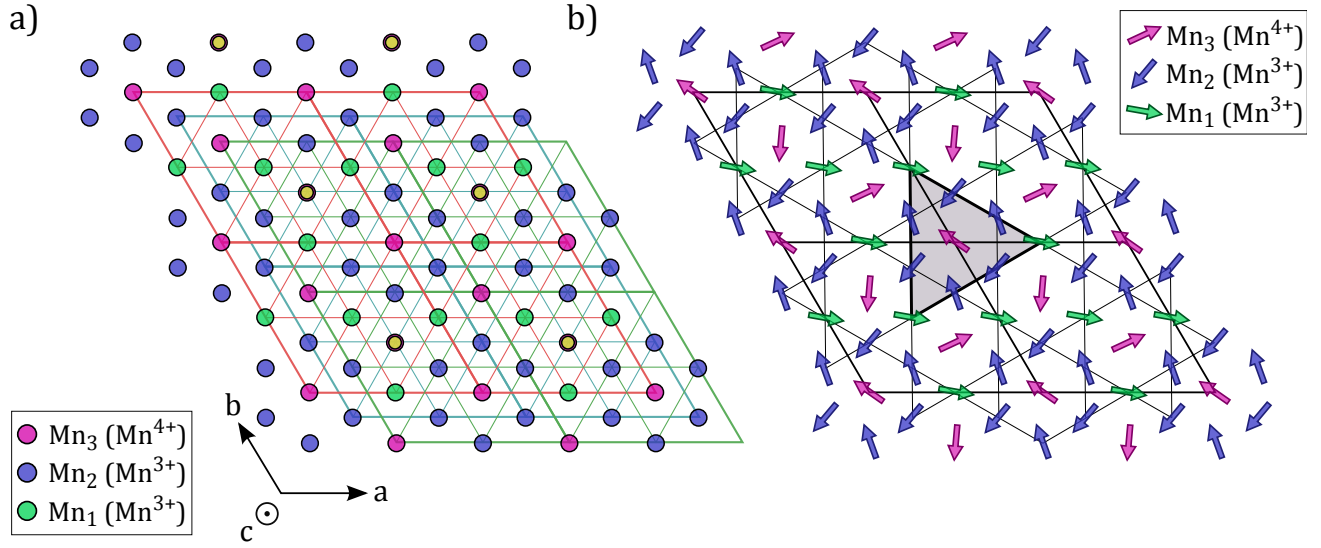


FIGURE 7.3 – (a) Vues, superposées le long de l’axe c , des différents plans des Figures 7.2.a et 7.2.c, (b) structure magnétique dans le plan (a,b) . Les spins associés aux différents sites Mn₁, Mn₂ et Mn₃ sont représentés en vert, bleu et rose respectivement.

Couplage magnéto-électrique et ferroélectricité impropre

$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ est ce qu’on appelle un ferroélectrique impropre (ou encore multiferroïque magnéto-électrique ou de type II), c’est à dire un matériau dans lequel la ferroélectricité provient d’une origine magnétique et dans lequel le couplage magnéto-électrique est donc très important.

En effet, lors de la première transition magnétique, à 90 K, vers la phase magnétique AFM_I, une polarisation ferroélectrique apparaît le long de l’axe c (axe de symétrie d’ordre 3). Cette polarisation a d’abord été observée dans des polycristaux [Zhang, 2011] avant d’être mesurée dans des échantillons monocristallins [Johnson, 2012]. De façon surprenante, la valeur de cette polarisation est très importante : $P_c = 2870 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$, ce qui est plus de 4 fois supérieur à la valeur de la polarisation ferroélectrique qui apparaît dans TbMnO_3 (le multiferroïque magnéto-électrique qui avait la polarisation la plus importante avant la découverte de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$) et qui se rapproche⁴ de l’ordre de grandeur de celle de BiFeO_3 .

Cette polarisation, mesurée pour la première fois par l’équipe de Johnson *et al.*, est induite par la modulation magnéto-orbitale décrite plus haut qui apparaît dans la phase AFM_I en dessous de 90 K. La référence [Lu, 2012] présente un modèle théorique expliquant l’apparition de cette polarisation ferroélectrique géante par la combinaison de l’interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse due aux hélices de spins avec un terme de contrainte d’échange. La seconde transition magnétique à 48 K ne semble en revanche pas impacter les propriétés ferroélectriques [Johnson, 2012, Perks, 2012].

4. Pour être exact, la valeur de la polarisation qui apparaît à T_{N2} dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ correspond à un tiers de celle qui apparaît dans BiFeO_3 .

La nature à la fois polaire et magnétique des ordres hélicoïdaux qui apparaissent à 250 puis 90 K et leur intrication, suggérée par la symétrie et la périodicité le long de l'axe c de ces deux ordres, rend possible l'existence d'électromagnons (excitations hybrides magnéto-électriques), suggérées en références [Lu, 2012, Chaix, 2013]. Notre dispositif expérimental permettant d'atteindre de très basses énergies, nous avons pu observer ce couplage sous la forme de deux excitations larges de basse énergie, aux alentours de 50 et 30 cm^{-1} , apparaissant respectivement en dessous de $T_{N1} = 90$ K et $T_{N2} = 50$ K. De plus, des mesures très récentes de spectroscopie THz, rapportées en référence [Kadlec, 2014], confirment ces résultats et les auteurs attribuent également ces excitations à des électromagnons.

7.2.2 Détails expérimentaux

Montage optique

En raison de la faible taille des échantillons (inférieure à 110 μm), j'ai utilisé le même montage optique que celui utilisé pour la pression permettant d'avoir un spot laser sur l'échantillon d'une vingtaine de microns (cf. Chapitre 3).

Les échantillons sont collés à la laque d'argent sur un support en cuivre, inséré à la place de la cellule de pression dans le porte-cellule. Le laser utilisé est un laser solide Oxixus émettant dans le jaune à 561.3 nm et filtré avec un filtre razor Edge en réflexion afin d'en éliminer les raies parasites. Un filtre spatial nous permet de "nettoyer" le faisceau et d'obtenir un spot de taille réduite. Le spectromètre Jobin-Yvon T64000 est utilisé en mode triple soustractif comme dans les chapitres précédents.

Préparation et caractérisation des échantillons

Les échantillons que j'ai étudiés ont été synthétisés par Christine Martin, de l'équipe "Physique et Structures d'Oxydes Magnétiques" (PSOM) du Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux (CRISMAT, UMR 6508) de l'ENSI-Caen. Il s'agit de monocristaux de forme cubique de haute qualité synthétisés par flux à partir d'un mélange de (CaCl_2 : MnO_2) en proportions (1:3). Des mesures de diffraction de rayons X et des mesures des propriétés macroscopiques ont permis de déterminer que ces échantillons étaient bien monocristallins et ne présentaient pas de phases maclées à température ambiante. Ces échantillons, de haute qualité, sont cependant de très petite taille (inférieure à 110 μm) ce qui rend délicat leur préparation et les mesures par spectroscopie Raman. Néanmoins, je suis parvenue à préparer et caractériser une trentaine d'échantillons donc certains sont représentés en Figure 7.4.

Lors de la préparation et la caractérisation des échantillons, j'ai découvert que leurs surfaces étaient très sensibles à la contrainte. En effet, pour obtenir des surfaces de plus grande qualité optique, afin de minimiser la pollution à basse énergie par de la diffusion élastique due à des hétérogénéités spatiales, j'ai d'abord commencé par polir certains de ces échantillons à $\frac{1}{10}$ μm (cf Fig 7.4 b) c) et d)). Les spectres Raman mesurés à basse température (4 K) sur un échantillon avant et après polissage sont présentés en Figure 7.5.

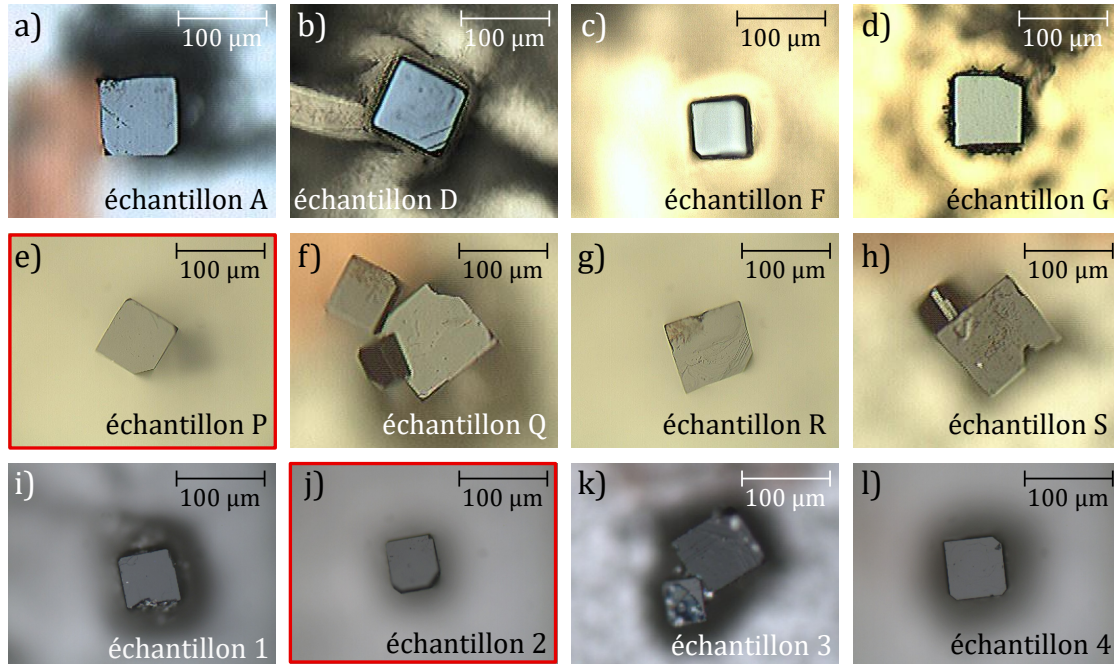


FIGURE 7.4 – Photos au microscope optique de certains échantillons monocristallins de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Les échantillons D, F et G ont été polis tandis que la surface des échantillons A, P, Q, R et S ont simplement été nettoyées par bain d'acétone. Les échantillons 1, 2, 3 et 4 n'ont quant à eux, subi aucune préparation. Les échantillons retenus pour les mesures sont encadrés en rouge.

Nous observons que le polissage induit effectivement de fortes contraintes et que les modes de phonons mesurés après polissage (spectre du haut, en rouge) sont beaucoup plus larges et moins définis qu'avant polissage.

J'ai donc cherché à élaborer une technique de préparation de la surface qui n'abîme pas la structure fragile de ces échantillons tout en les rendant mesurables en Raman à basse énergie. Le nettoyage de la surface aux ultrasons ayant également un effet sur les phonons j'ai opté pour un nettoyage de la surface à l'acétone.

La Figure 7.6 présente les spectres Raman de basses énergies obtenues sur différents échantillons. Les spectres du haut (échantillons J, H, L, S et K) correspondent à des échantillons non polis nettoyés à l'acétone, les échantillons J, H, L et S ayant été laissés en bain d'acétone sans frotter et l'échantillon K (spectre en noir) ayant simplement été nettoyé à l'aide d'un morceau de papier optique imbibé d'acétone. Nous voyons que la partie de basse énergie (en dessous de 100 cm^{-1} environ) semble être affectée par cette préparation et qu'on observe une remontée à basses énergies d'autant plus importante que l'échantillon a été en contact avec l'acétone longtemps. Il est probable qu'en s'évaporant, l'acétone accélère l'oxydation de la surface des échantillons. Notons d'ailleurs à cet effet que lors de nouvelles mesures effectuées 3 mois plus tard sur les échantillons non préparés laissés à l'air sec j'ai obtenu des spectres Raman de basses énergies similaires à ceux des échantillons J, H, L et S

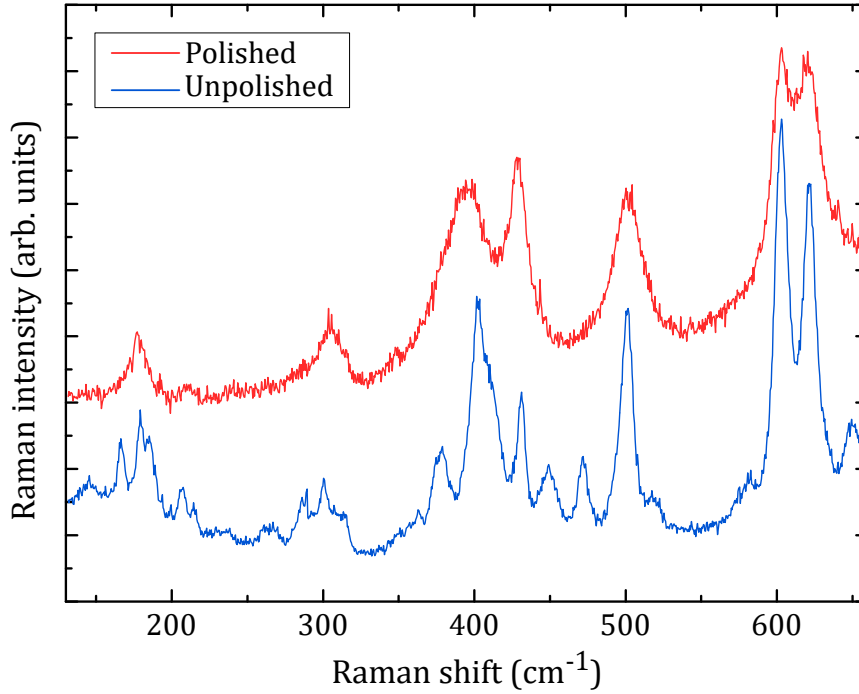


FIGURE 7.5 – Spectres Raman à 3 K d'un échantillon avant (en bleu) et après polissage (en rouge) obtenus en configuration de polarisations parallèles.

de la Figure 7.6.

J'ai donc finalement choisi de mesurer des échantillons sans aucune préparation préalable. Pour cela j'ai sélectionné des échantillons les plus propres possibles, sans traces de flux ni aspérités. Les spectres en bleu et vert de la Figure 7.6 correspondent aux spectres Raman de basse énergie mesurés sur les échantillons non préparés P et 2 (voir Fig. 7.4.e et 7.4.j). Nous observons la disparition de la remontée quasi-élastique et l'émergence d'excitations de basse énergie.

Les mesures qui sont présentées par la suite ont été effectuées sur l'échantillon 2, montré en Figure 7.4.j, qui présentait le signal à basse énergie de plus grande intensité.

7.2.3 Observation des électromagnons

Observation des électromagnons dans la phase AFM_{II} à basses températures

La Figure 7.7 présente un spectre de référence à 4 K, obtenu en 20h d'acquisition, des basses énergies dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. On y observe deux excitations larges, centrées en 24.9 et 46.6 cm^{-1} , qui peuvent être ajustées parfaitement par deux fonctions Lorentziennes (l'erreur numérique sur la position des excitation est de moins de 0.25 cm^{-1} et l'amplitude des résidus de l'ajustement ne dépasse pas $\frac{1}{10^e}$ du signal). Afin de se faire une meilleure idée de la largeur spectrale intrinsèque de ces excitations, j'ai cherché à déconvoluer grossièrement la

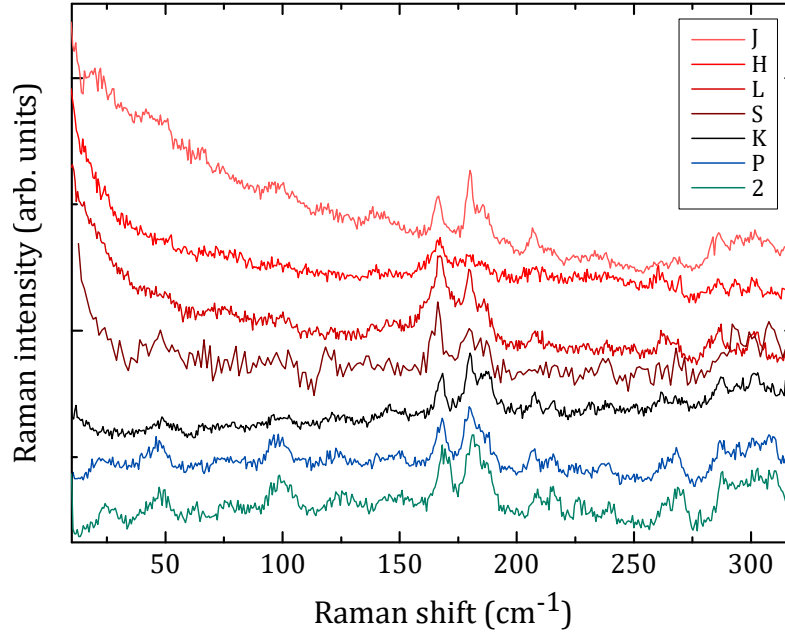


FIGURE 7.6 – Spectres Raman de basses énergies obtenus à 4K sur différents échantillons (en 2400s) en configuration de polarisations parallèles. On remarque que deux échantillons (P et 2) présentent du signal à basses énergies.

contribution Gaussienne dûe au spectromètre. Lors de ces mesures, la fente d'entrée du spectromètre était ouverte de $90 \mu\text{m}$, ce qui correspond à une résolution de 0.9 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur [Buhot, 2015b]. J'ai ajusté chacune des excitations par une fonction Voigt en imposant la largeur de la contribution gaussienne à 0.9 cm^{-1} . Le résultat de ces ajustements est tracé en Figure 7.7 et les paramètres sont donnés en Table 7.1. Nous observons que la largeur donnée par le fit Lorentzien simple est très proche de celle extraite de la fonction Voigt, ce qui est attendu car la largeur des excitations est très supérieure à la résolution du spectromètre dans cette configuration.

Observation des électromagnons au passage des transitions magnétiques

Afin de sonder la nature de ces excitations de basses énergie et pour étudier leur comportement au passage des deux transitions magnétiques, nous les avons mesurées en augmentant progressivement la température jusqu'à 150 K. La dépendance en températures des spectres Raman de basse énergie entre 10 et 150 K est présentée en Figure 7.8 et les paramètres des ajustements des excitations de basses énergies sont montrés en Figures 7.9.a et 7.9.b.

La ferroélectricité apparaissant lors de la première transition vers l'ordre AFM_I et ne semblant pas impactée par la seconde transition vers l'ordre AFM_{II} à 48 K, on s'attend à voir ces excitations disparaître au dessus de 90 K. De façon surprenante, les deux excitations ne disparaissent pas en même temps en température : la première excitation, à 25 cm^{-1} ,

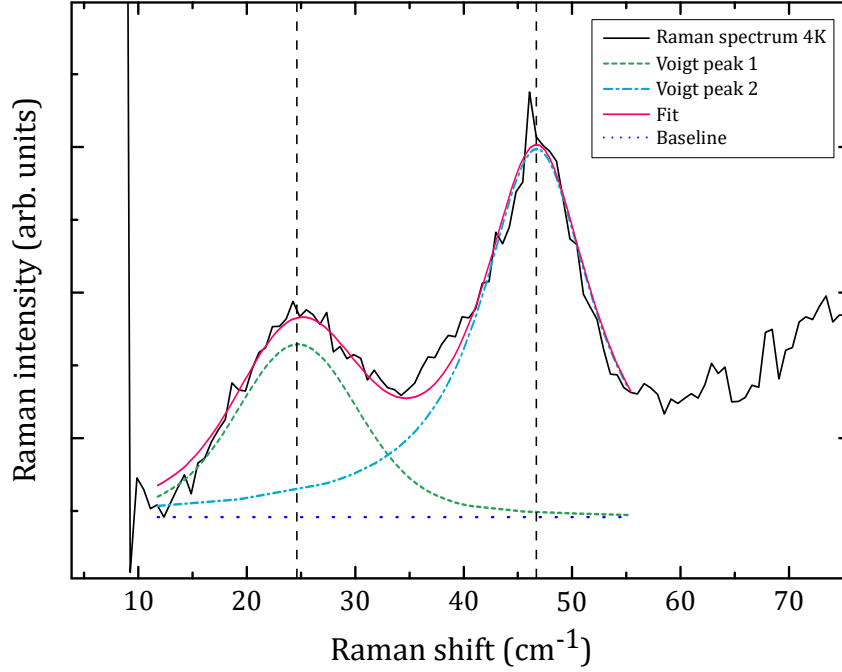


FIGURE 7.7 – Spectre Raman de basses énergies de référence à 4 K (en configuration de polarisations parallèles), obtenu en 20 heures d’acquisition. La ligne rouge continue correspond à l’ajustement du spectre par la somme de deux fonctions Voigt correspondant à chacune des deux excitations et tracées respectivement en pointillés en vert et en bleu.

TABLE 7.1 – Paramètres des ajustements des deux excitations de basse énergie dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ par deux fonction Lorentziennes puis par deux fonctions Voigt en imposant une largeur à mi-hauteur de 0.9 cm^{-1} pour la contribution gaussienne (résolution instrumentale).

Ajustement lorentzien simple				
Paramètre	Valeur (pic 1)	Erreur (pic 1)	Valeur (pic 2)	Erreur (pic 2)
Centre (cm^{-1})	24.88295	0.25308	46.74649	0.13733
FWMH (cm^{-1})	11.69502	1.312	13.19989	0.69116
Ajustement Voigt				
Paramètre	Valeur (pic 1)	Erreur (pic 1)	Valeur (pic 2)	Erreur (pic 2)
Centre (cm^{-1})	24.899	0.22229	46.60576	0.12832
FWMH Lorentz. (cm^{-1})	11.60731	0.81501	13.13112	0.51613

disparaît à la première transition à T_{N2} tandis que la seconde, à 47 cm^{-1} ne disparaît qu'à T_{N1} .

On peut voir en Figure 7.9.a que, dans la phase AFM_{II} (en bleu), les énergies des deux pics augmentent avec la température. L'énergie du pic de plus haute énergie qui subsiste au delà s'ammollit légèrement en température dans la phase AFM_{II} . Concernant les largeurs spectrales de ces excitations, elles augmentent avec la température, ce qui est un comportement classique (Fig 7.9.b).

La disparition à T_{N2} de l'excitation de plus basse énergie montre que cette excitation est liée à la modulation magnétique supplémentaire qui apparaît dans la phase AFM_{II} à basses températures, et donc au battement de l'ordre magnétique (Cf. [Sławiński, 2012]). Il apparaît alors clairement que, si ces excitations sont bien des excitations magnéto-électriques hybrides [Lu, 2012, Chaix, 2013], l'ordre AFM_{II} qui apparaît en dessous de T_{N2} a un impact sur le couplage entre le magnétisme et l'ordre polaire.

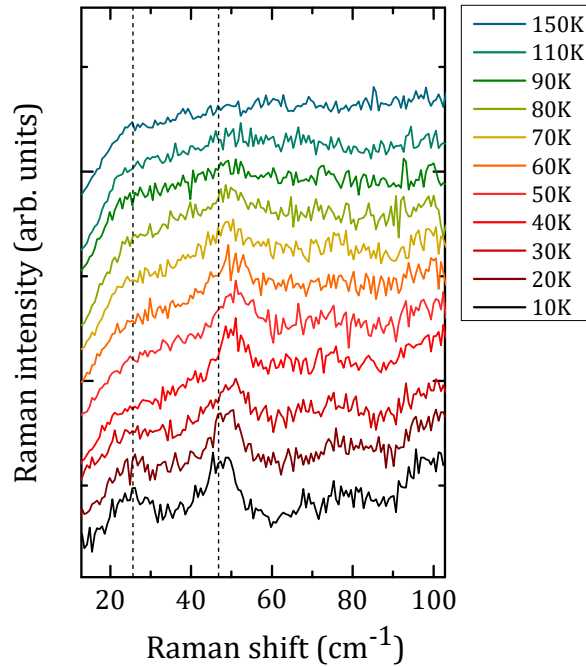


FIGURE 7.8 – Dépendance en température de 10 à 150 K des spectres Raman de basses énergies dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Les lignes pointillées servent de repères visuels pour suivre la position en température des deux excitations de basse énergie.

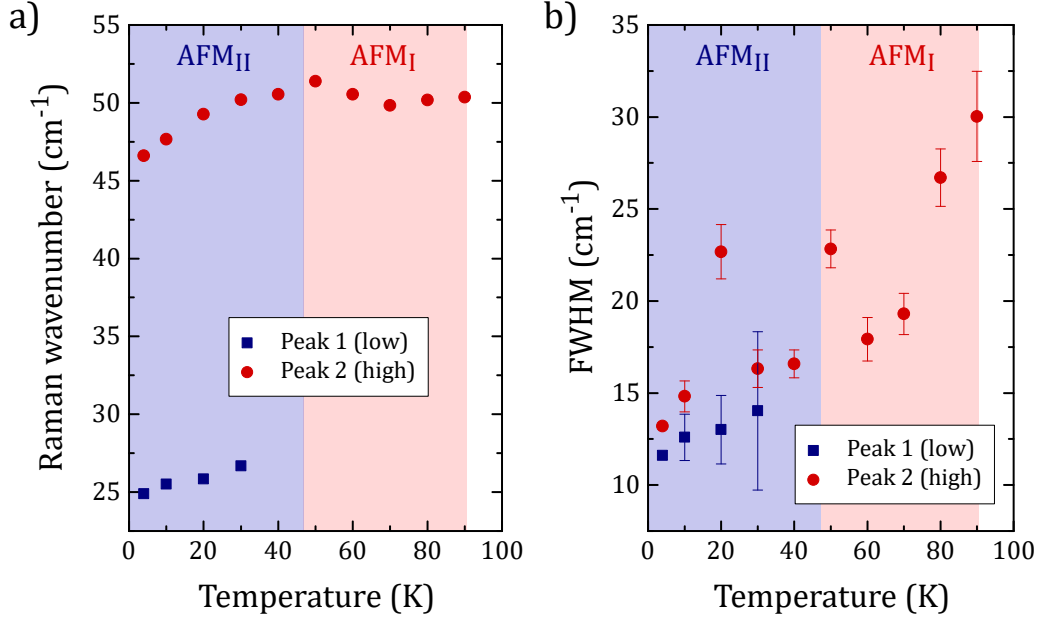


FIGURE 7.9 – Dépendance en température de 10 à 150 K du vecteur d'onde **(a)** et de la largeur spectrale à mi-hauteur **(b)** des ajustements des deux excitations de basse énergie.

Discussion

Ces résultats ont depuis été confirmés par les mesures de spectroscopie THz et de diffusion de neutrons inélastiques sur des échantillons polycristallins par Kadlec *et al.* qui retrouvent également deux excitations à 28 et 48 cm⁻¹ (6 et 10 meV), ce qui est cohérent avec nos mesures, et de largeurs spectrales similaires. Cependant, la première excitation correspondrait d'après eux à une excitation double (à 27 et à 28 cm⁻¹). La qualité de notre signal Raman ne nous permet pas ici de résoudre deux pics.

Ils observent également des plages d'existence en température différentes pour les trois excitations : celle à 48 cm⁻¹ apparaît dès 90 K tandis qu'ils n'observent celle(s) à 28 cm⁻¹ qu'en dessous de 50 K. Des mesures sous champ magnétique de ces excitations montre que celles à 48 et 28 cm⁻¹ durcissent légèrement (1 cm⁻¹) sous l'effet d'un champ magnétique de 0 à 7 T, tandis que celle à 27 cm⁻¹ s'amollit (1.5 cm⁻¹). Ils observent également l'émergence de deux nouveaux modes aux alentours de 30 et 55 cm⁻¹ [Kadlec, 2014].

Lors de nos mesures de spectroscopie Raman, je n'ai observé ces excitations que lorsque les polarisations de la lumière incidente et diffusée étaient parallèles entre elles. Ne connaissant pas les orientations des surfaces que j'ai mesurées⁵ cela ne permet pas de déduire avec certitude les symétries de ces excitations, mais on peut néanmoins retenir ces règles de sélection empiriques pour plus tard.

5. Il s'agit a priori de faces pseudo-cubiques, donc d'une orientation (a_{PC}, b_{PC}) , (a_{PC}, c_{PC}) ou (b_{PC}, c_{PC}) .

7.2.4 Conclusions et Perspectives

Pour la première fois, grâce à la spectroscopie Raman, nous avons exploré les excitations de basses énergies de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ à travers les différentes phases magnétiques de basses températures.

Nous avons observé deux excitations de basse énergie dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ qui ont des caractéristiques pouvant indiquer qu'il s'agirait d'électromagnons : leurs énergies ainsi que leurs largeurs spectrales sont très similaires à celles observées pour les électromagnons de TbMnO_3 [Chupis, 2007, Pimenov, 2009, Rovillain, 2012]. Nous les observons à 25 et 47 cm^{-1} . Leur suivi en température à travers les deux phases magnétiques montre que l'excitation de plus haute énergie disparaît à la transition magnétique de plus haute température (90 K) qui est celle de l'apparition de la ferroélectricité. En revanche, celle de plus basse énergie disparaît à la seconde transition magnétique à 48 K indiquant un couplage avec les battements de l'ordre magnétique qui apparaissent alors [Sławiński, 2012]. Ces résultats ont été confirmés par les mesures récentes de la référence [Kadlec, 2014].

Des études expérimentales supplémentaires de ces excitations en les soumettant à des champs magnétiques et électriques, seraient très intéressantes à mener pour confirmer leur nature.

Bien que nous disposions d'un cryostat et d'une bobine permettant d'atteindre 10 T à basses températures, le montage expérimental associé ne nous permet à ce jour d'obtenir qu'un spot laser de 100 μm de diamètre environ, ce qui n'est pas adapté, compte tenu de la petite taille des cristaux de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ synthétisables [Johnson, 2012]. Le développement d'un montage optique similaire à celui utilisé pour la pression sera alors indispensable pour l'étude de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ sous champ magnétique.

En ce qui concerne les mesures sous champ électrique, compte tenu de l'extrême sensibilité des échantillons (cf Figures 7.5 et 7.6), il est vraisemblable que le dépôt d'un conducteur transparent, par exemple de l'ITO comme cela a été fait pour BiFeO_3 en référence [Rovillain, 2010], soit extrêmement délicat. Cependant, des mesures plus qualitatives avec un contact simple et des mesures Raman avec le spot laser très proche du contact (comme celles présentées en section 7.3.2 de ce chapitre) permettraient déjà d'avoir une première idée du comportement des excitations de basse énergie sous champ électrique et de nous donner des informations sur le couplage magnéto-électrique dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$.

7.3 Etudes préliminaires de TbMnO_3 sous champ électrique et sous pression : mesures Raman en conditions extrêmes

Découverte dans les années 1970 [Pauthenet, 1970], la manganite de Terbium, TbMnO_3 , est le composé multiferroïque de type II qui a été, à ce jour, le plus étudié en raison de son fort couplage magnéto-électrique et de la polarisation ferroélectrique impropre importante qui y apparaît.

C'est, de plus, le composé dans lequel des excitations magnéto-électriques hybrides (électromagnons) ont été observées pour la première fois [Pimenov, 2006a] et il présente un intérêt majeur pour l'étude du couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques.

7.3.1 Présentation du composé et état de l'art

Structure

A température ambiante, la manganite de Terbium cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pbnm (groupe ponctuel D_{2h}^{16}) [Blasco, 2000]. Elle possède une structure de type pérovskite (ABO_3) où les ions terre-rare Tb^{3+} sont situés aux sites B et où les ions Mn^{3+} sont situés aux sites A, à l'intérieur d'octaèdres d'oxygène. Cette structure pérovskite présente une double distorsion orthorhombique provenant du grand rayon de la terre-rare $R=\text{Tb}$, d'une part, et d'une distorsion des octaèdres par l'effet Jahn-Teller, d'autre part. Les paramètres de maille orthorhombiques à température ambiante ont pour valeur : $a = 5.29\text{\AA}$, $b = 5.83\text{\AA}$ et $c = 7.4\text{\AA}$. Cette structure est schématisée en Figure 7.10.

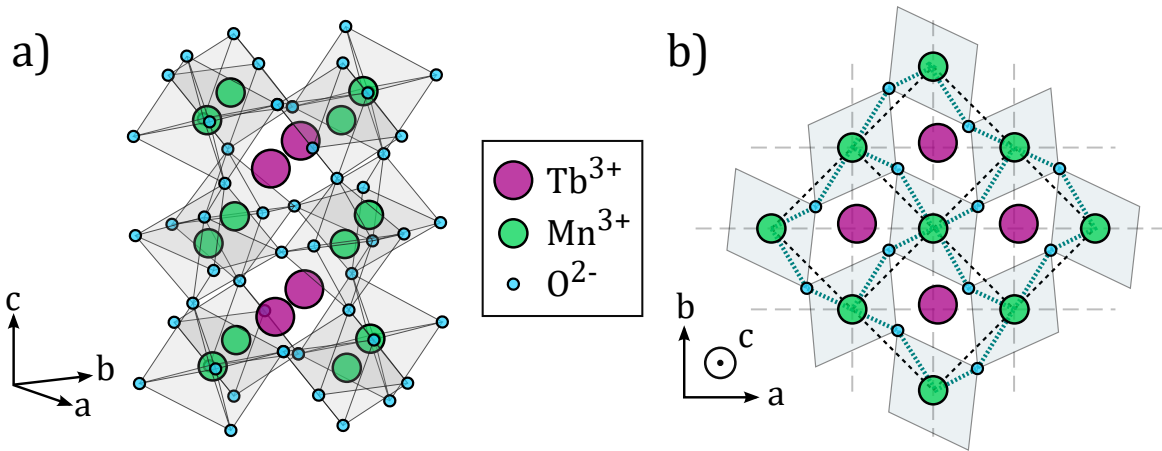


FIGURE 7.10 – Structure cristalline de TbMnO_3 (a) vue en trois dimensions, (b) vue planaire perpendiculairement à l'axe c . Les chemins d'échange Mn-O-Mn à l'intérieur des plans (a,b) sont représentés en pointillés verts.

Propriétés magnétiques

Le Manganèse et le Terbium étant toutes deux des espèces magnétiques, TbMnO_3 transite successivement à travers trois phases magnétiques à basses températures, deux étant dûes à l'ordonnement des moments magnétique des manganèses et la dernière à celui des moments du Terbium.

En dessous de $T_{N1} = 42$ K, les spins des ions Mn^{3+} s'ordonnent antiferromagnétiquement et forment une structure magnétique sinusoïdale incommensurable modulée le long de l'axe b avec pour vecteur de propagation $(0, q_M, 0)$ avec $q_M = 0.29$ [Quezel, 1977, Kajimoto, 2004]. Cette structure sinusoïdale, représentée en Figure 7.11.a, est une structure antiferromagnétique de type A, c'est à dire que chaque spin est entouré de 4 premiers voisins alignés dans un plan (en l'occurrence le plan (a,b)) et de deux premiers voisins anti-alignés perpendiculairement à ce plan (cf. Chapitre 1).

A $T_{N2} = 28$ K, la structure magnétique se complexifie et subit une modulation supplémentaire le long de l'axe c , passant d'une structure magnétique colinéaire à une structure magnétique non-colinéaire, ce qui met en compétition les interactions entre premiers et seconds voisins [Kajimoto, 2004]. Les spins des ions Mn^{3+} tournent alors dans le plan (b,c) et forment une cycloïde incommensurable, représentée en Figure 7.11.b, qui se propage le long de l'axe cristallin orthorhombique b . Lors de cette transition d'une sinusoïde à une cycloïde incommensurable, le vecteur d'onde de la modulation magnétique diminue et sa norme dans la phase cycloïdale vaut $q_M = 0.27$ [Kajimoto, 2004, Kenzelmann, 2005].

En dessous de $T_N^{Tb} = 7$ K, un nouvel ordre magnétique, dû à l'organisation des spins du Terbium, apparaît [Quezel, 1977]. Les moments magnétiques des ions Tb^{3+} s'ordonnent antiferromagnétique et s'alignent le long de l'axe a pour former un ordre colinéaire de quasi-longue portée⁶ se propageant le long de l'axe b et ayant pour vecteur de propagation $k_{Tb} = (0, 0.42, 0)$ [Kajimoto, 2004, Kenzelmann, 2005]

Ferroélectricité impropre et couplage magnéto-électrique

TbMnO_3 est un multiferroïque de type II dans lequel la ferroélectricité est magnétiquement induite. Elle apparaît grâce à la modulation de la structure magnétique lors de la seconde transition magnétique due au Manganèse, à $T_C = T_{N2} = 28$ K, le long de l'axe c . En effet, des mesures de constante diélectrique effectuées par Kimura *et al.* montrent une anomalie à T_{N2} le long de l'axe c et le développement d'une polarisation spontanée selon le même axe (voir Fig 7.12). Sa valeur, $P_c = 800 \mu\text{C.m}^2$, est très importante pour un multiferroïque magnéto-électrique, qui sont généralement de "mauvais ferroélectriques" avec des polarisations de l'ordre de $100 \mu\text{C.m}^2$ [Kimura, 2003].

Jusqu'à la découverte récente de la quadruple manganite de calcium, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, TbMnO_3 était le multiferroïque de type II possédant la polarisation ferroélectrique la plus importante, ce qui explique qu'il ait été très étudié depuis les années 1970.

6. C'est à dire que la cohérence de cet ordre ne subsiste qu'à un niveau quasi-local (plusieurs mailles élémentaires) et disparaît à l'échelle du cristal.

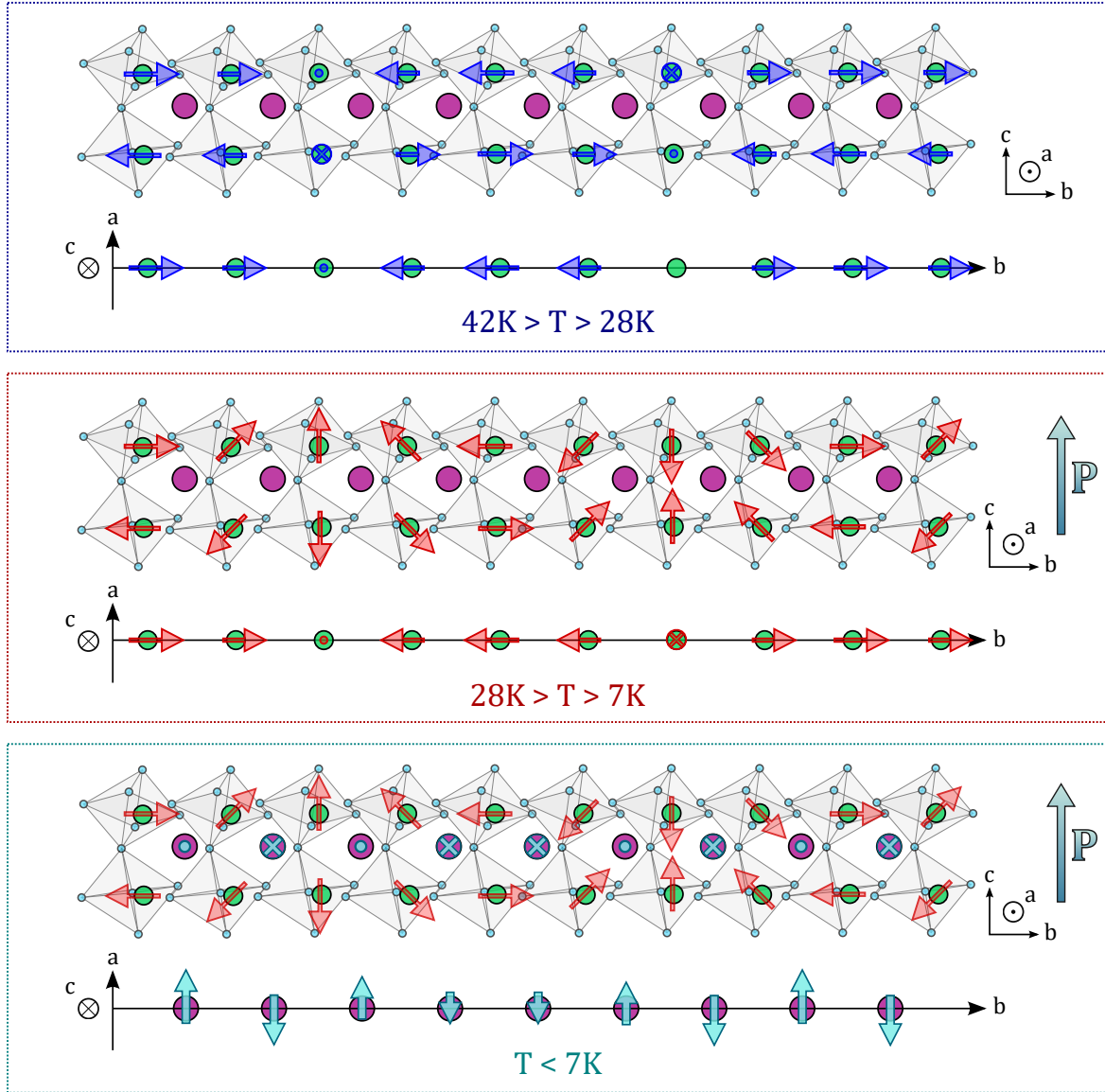


FIGURE 7.11 – Ordres magnétiques dans TbMnO_3 : (a) ordre antiferromagnétique sinusoïdal des spins des ions manganèse se propageant le long de l'axe b (à $T < T_{N1} = 42\text{ K}$), (b) cycloïde elliptique dans le plan (b,c) (pour $T < T_{N2} = 28\text{ K}$) et (c) ordre antiferromagnétique de quasi-longue portée le long de l'axe a des moments des ions terbium (en dessous de 7 K). La polarisation ferroélectrique apparaît le long de l'axe c en dessous de T_{N2} .

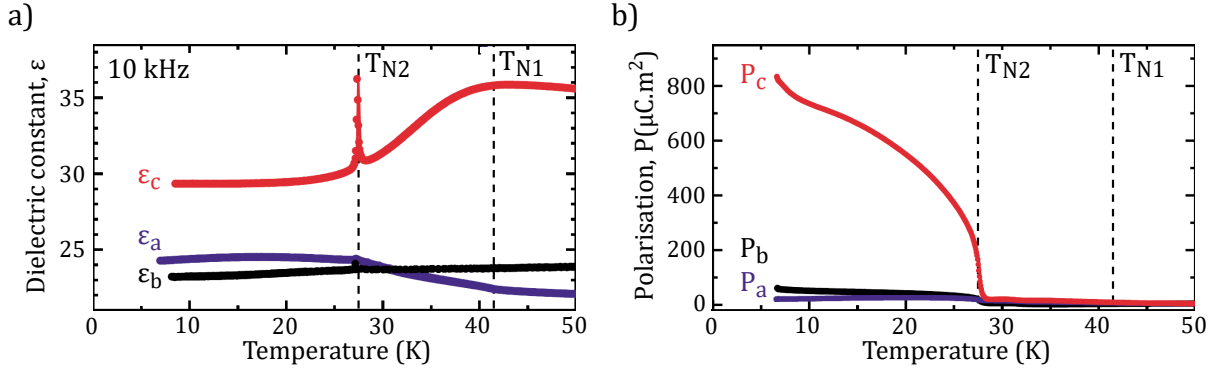


FIGURE 7.12 – Figure extraite de la référence [Kimura, 2003] : mesures (a) de la constante diélectrique et (b) de la polarisation électrique le long des trois axes cristallographiques, au passage des transitions magnétiques.

Du fait de l'origine magnétique de la polarisation ferroélectrique, TbMnO_3 est un composé qui présente un fort couplage magnéto-électrique. Ce couplage a été caractérisé par de nombreuses mesures, notamment par l'étude de la polarisation électrique sous l'effet d'un champ magnétique qui montre le basculement de la polarisation ferroélectrique de l'axe c à l'axe a sous l'effet d'un champ magnétique extérieur appliqué le long de l'axe a (supérieur à ~ 10.5 T) ou le long la direction de modulation magnétique, soit l'axe b (supérieur à 5 T) [Kimura, 2003].

Un champ magnétique (supérieur à 8 T) appliqué selon la direction c (direction d'apparition de la polarisation ferroélectrique spontanée), en revanche, a pour effet de détruire la polarisation : TbMnO_3 devient paraélectrique et une phase antiferromagnétique simple et commensurable apparaît [Kimura, 2005]. L'application d'un champ magnétique permet donc de contrôler la direction de la polarisation ferroélectrique. Les diagrammes de phase magnéto-électrique en fonction de la température et du champ magnétique tirés de cette étude, sont reproduits en Figure 7.13.

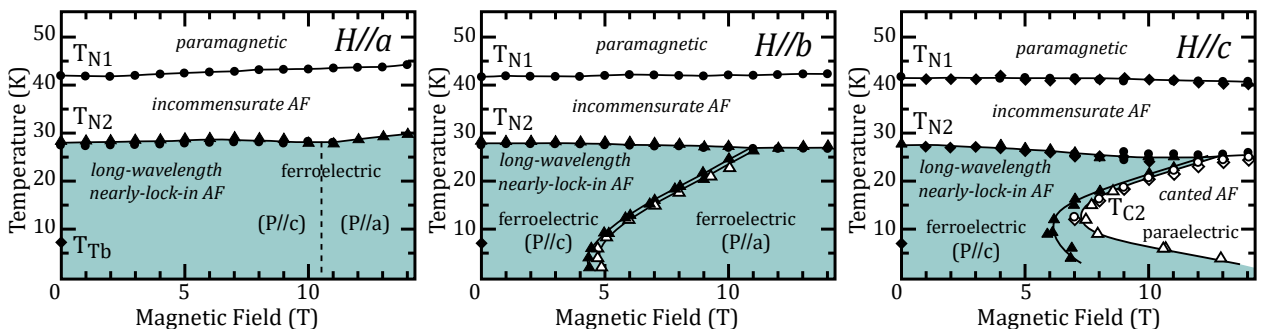


FIGURE 7.13 – Figure reproduite de la référence [Kimura, 2005] : diagrammes de phases magnéto-électriques de TbMnO_3 sous champ magnétique.

Des mesures de diffraction inélastique de neutrons sous champ magnétique ont montré que, dans la phase cycloïdale (en dessous de 28 K), le basculement de la polarisation ferroélectrique de l'axe c à l'axe a ($P_c \mapsto P_a$) s'accompagne du basculement simultané du plan de rotation des spins de la cycloïde du plan (b,c) au plan (a,b) [Aliouane, 2009]. La cycloïde perd alors son incommensurabilité et devient commensurable avec le réseau [Arima, 2005, Aliouane, 2006].

Les mesures de diffusion de neutrons polarisés effectuées par Yamasaki *et al.* ont, de plus, montré que le signe de la polarisation électrique le long de l'axe c dépend de la chiralité magnétique de l'ordre cycloïdal [Yamasaki, 2007, Yamasaki, 2008]. La direction, le sens et la norme de la polarisation ferroélectrique et l'ordre magnétique sont donc fortement liés.

Notons également que l'indice de réfraction du milieu dans la phase paraélectrique au delà de 8 T peut être modulé par une variation d'intensité du champ magnétique appliqué, ce qui rend TbMnO_3 potentiellement intéressant pour des applications optoélectroniques de type interrupteur optique [Pimenov, 2006a].

Excitations magnétiques et magnéto-électriques dans TbMnO_3

Dans TbMnO_3 ont été mesurées pour la première fois des pseudo-particules hybrides magnétoélectriques, aussi appelées électromagnons. Elles ont été mises en évidence expérimentalement pour la première fois par des mesures de spectroscopie THz en transmission réalisées par Pimenov *et al.* en 2006. Cette étude révèle l'existence d'une excitation à 25 cm^{-1} qui apparaît en dessous de T_{N2} (soit en dessous de la température de Curie ferroélectrique), et qui n'est observée que pour un champ d'excitation THz parallèle à l'axe a [Pimenov, 2006a]. Cette excitation disparaît lors de la transition para-ferroélectrique sous l'effet d'un champ magnétique supérieur à 8 T le long de l'axe c et est ainsi associée à la ferroélectricité : elle est définie comme une excitation magnétique possédant un dipôle électrique [Pimenov, 2006b] (cf. Chapitre 1).

Des mesures de spectroscopie infrarouge menées par Takahashi *et al.* retrouvent l'excitation mesurée à 25 cm^{-1} et relèvent l'existence d'une excitation supplémentaire aux alentours de 60 cm^{-1} (cf. Figure 7.14). Les dépendances en température montrent également l'apparition de ces excitations en dessous de $T_{N2} = T_C$ et pour un champ électrique de la lumière le long de l'axe a uniquement [Takahashi, 2008].

Des mesures récentes de spectroscopie Raman sous champ magnétique, effectuées par Rovillain *et al.*, montrent la sensibilité de ces excitations au champ magnétique : ils observent la déshybridation des deux excitations pour des champs le long de l'axe c de plus de 8 T (soit lors du basculement de la polarisation ferro-électrique) et l'apparition d'une nouvelle excitation aux alentours de 80 cm^{-1} pour un champ magnétique appliqué le long de l'axe b [Rovillain, 2012].

L'origine de ces excitations est encore mal comprise à ce jour mais plusieurs théories ont vu le jour depuis leur découverte. La première théorie microscopique des électromagnons a été établie par Katsura *et al.* qui montrent qu'il existe un couplage entre le mode de magnon correspondant à la rotation de la cycloïde de spins autour de son vecteur d'onde (\mathbf{b} , voir Fig. 7.11.b) et un mode de phonon de fréquence plus élevée. Ce modèle, basé sur une interaction

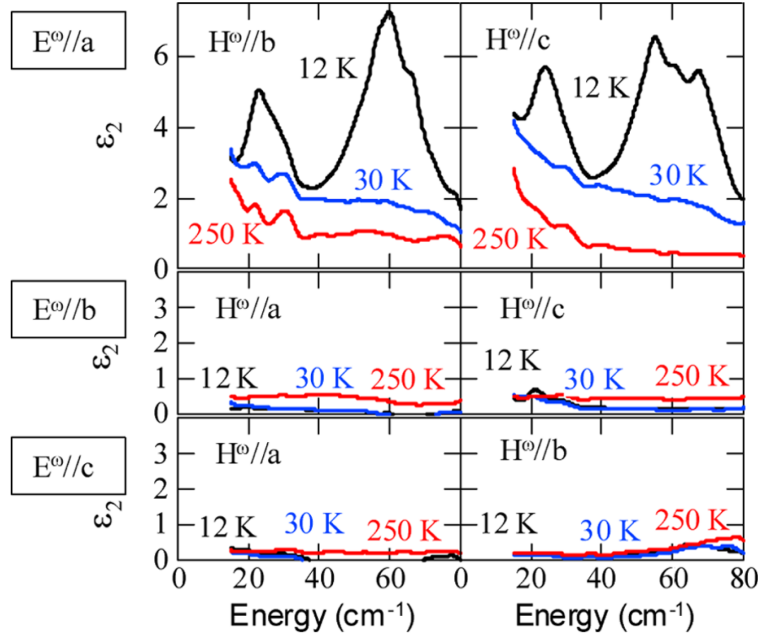


FIGURE 7.14 – Figure reproduite de la référence [Takahashi, 2008] : excitations magnéto-électriques présentes à basses température. Elles sont activées par un champ électrique uniquement le long de l’axe a . On voit que l’orientation du champ magnétique de la lumière n’influe pas sur les règles de sélection de ces excitations.

du type Dzyaloshinskii-Moriya, prévoit un électromagnon à 20 cm^{-1} dont la direction est liée au plan de la cycloïde, ce qui ne permet pas d’expliquer la règle de sélection THz expérimentale ($\mathbf{E} // a$) [Katsura, 2007]. La référence [Cano, 2009] propose une théorie basée sur des calculs phénoménologiques d’énergie libre et prévoit également des électromagnons reliés à l’orientation de la cycloïde.

Pour expliquer la règle de sélection expérimentale des mesures THz, la référence [Valdés Aguilar, 2009] propose un couplage magnéto-électrique dynamique passant par les interactions d’échange de type Heisenberg⁷ entre les spins premiers voisins. Ils montrent que dans TbMnO_3 ces interactions sont à l’origine d’un couplage entre le magnon de bord de zone de Brillouin et la polarisation suivant la direction a générée par une onde électromagnétique de centre de zone, quel que soit le plan de la cycloïde de spins.

Je présente dans ce qui suit deux expériences préliminaires menées durant ma thèse : la conception d’un montage pour étudier TbMnO_3 sous champ électrique et des mesures préliminaires de TbMnO_3 sous pression.

7. donc beaucoup plus intenses que les interactions d’échange de type Dzyaloshinskii-Moriya prévues par Katsura *et al.*

7.3.2 Mesures sous champ électrique

Afin d'étudier l'évolution des électromagnons dans TbMnO_3 , et donc du couplage magnéto-électrique dynamique, sous l'effet d'un champ électrique, j'ai monté une expérience de spectroscopie Raman sous champ électrique. Les premiers résultats obtenus, bien que qualitatifs, révèlent déjà une sensibilité des électromagnons au champ électrique. Le dispositif ainsi que ces résultats préliminaires sont détaillés dans cette partie.

Préparation des échantillons et montage expérimental

Nos échantillons de TbMnO_3 nous ont été fournis par l'équipe du Pr. Hideaki Sakata, du Département de Physique de l'Université de Tokyo. Ils ont été synthétisés par fusion de zone à partir d'un barreau polycristallin (en proportions stoechiométriques). Contrairement à la méthode de synthèse par flux, qui permet d'obtenir des monocristaux de très bonne qualité de surface mais de petite taille (cf. section 7.2.2), cette méthode fournit des monocristaux de grande taille mais avec de moins bons états de surface.

Il a donc été nécessaire, avant tout, de polir la surface de mes échantillons, ce que j'ai fait à l'aide de pâte diamantée de 1 et 0.1 μm . Il est important de noter que l'étape de polissage est une étape critique. En effet, il arrive qu'aucun signal de basse énergie ne soit observable après polissage, auquel cas il est nécessaire de repolir jusqu'à observer du signal. Cette disparition du signal Raman à basse énergie ne s'explique pas clairement mais nous pensons que l'étape de polissage peut être responsable d'une déstabilisation de la surface, bien que nous n'en ayons pas identifié les paramètres.

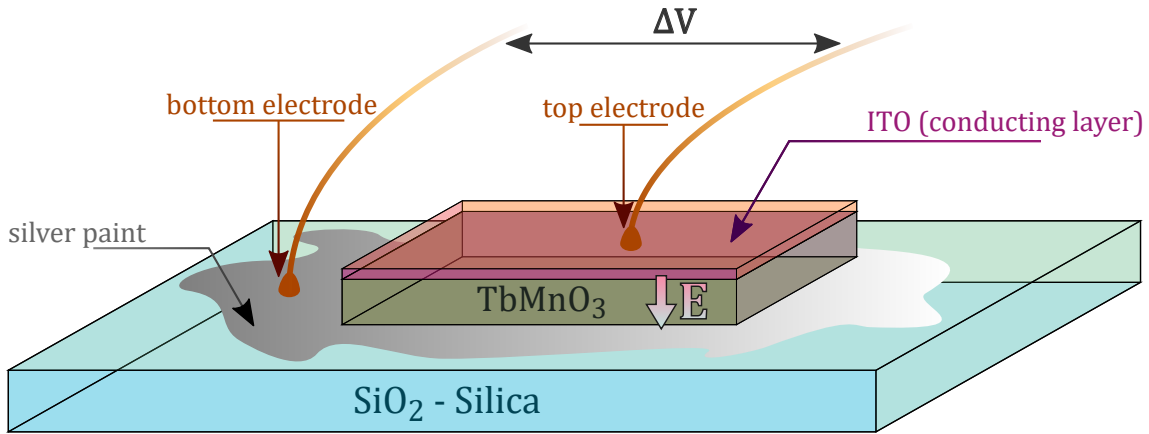


FIGURE 7.15 – Schéma du dispositif pour appliquer un champ électrique à travers l'échantillon, le long de l'axe c .

Afin d'appliquer un champ électrique uniforme sur nos échantillons, nous les avons envoyés dans l'équipe de Manuel Bibès de l'Unité Mixte de Recherche CNRS-Thalès pour qu'un film conducteur d'oxyde d'indium-étain (ITO), transparent dans le visible (ce qui est indispensable pour nos mesures optiques), y soit déposé, comme cela avait été précédemment

réalisé pour les mesures sous champ électrique de la ferrite de bismuth [Rovillain, 2010]. Le schéma du dispositif que nous souhaitions implémenter est représenté en Figure 7.15 : l'échantillon est collé sur un support isolant à l'aide de laque d'argent (conductrice) et deux électrodes, connectées au dos de l'échantillon via la laque d'argent et à sa surface via le dépôt d'ITO, permettent de faire passer un champ électrique à travers l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon est de $45\text{ }\mu\text{m}$, afin d'éviter la relaxation du champ électrique, et a été obtenue par polissage de la face arrière des échantillons.

Une difficulté expérimentale inattendue est apparue lors des étapes de dépôt. La Figure 7.16.a montre une photographie au microscope optique de l'un des échantillons après dépôt d'ITO. Comme nous le voyons, l'état de surface du dépôt est craquelé et peu propice aux mesures optiques. Il s'est avéré que nous n'observions pas le signal Raman des électromagnons à basses énergies avec le dépôt d'ITO. J'ai donc nettoyé mes échantillons (Fig 7.16.b) et remesuré les basses énergies : les deux électromagnons, mesurés précédemment par Rovillain *et al.* étaient de nouveau bien présents (Fig. 7.17) après suppression du dépôt.

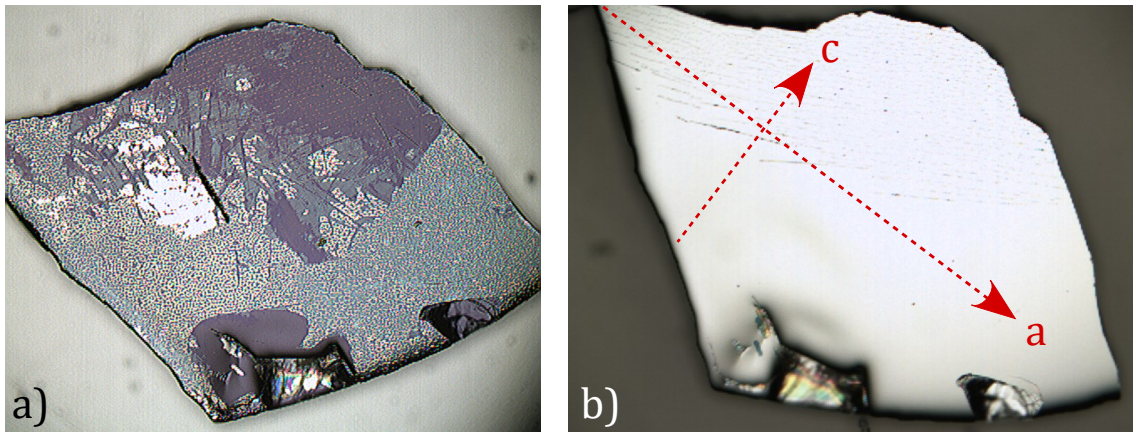


FIGURE 7.16 – Photo de l'un des échantillons avec le dépôt d'ITO craquelé (a) et après nettoyage (b).

Voulant tout de même avoir une première idée du comportement des électromagnons sous champ électrique, j'ai contacté localement et directement la surface de mon échantillon de TbMnO_3 ainsi nettoyé avec un fil d'or et de la laque d'Argent. Bien évidemment ce montage permet seulement d'appliquer un champ électrique en un point (celui du contact). Afin de travailler dans une zone où le gradient de champ est raisonnable, j'ai travaillé avec le spot laser aussi proche du contact que le montage me le permettait⁸. Ces mesures, certes qualitatives mais néanmoins informatives, sont présentées dans le paragraphe suivant.

Pour ces mesures, nous avons utilisé le cryostat ARS à circuit fermé décrit en Chapitre 3. Le spectromètre Jobin-Yvon T64000 est utilisé en configuration triple soustractive et le laser utilisé est un laser solide Oxixus Slim, émettant à 561.3 nm , filtré en réflexion par un filtre Optigrate Notch Filter afin d'en éliminer les raies parasites.

8. c'est à dire que le cercle de $100\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre environ du spot laser était tangent au contact, afin de ne pas mesurer la diffusion élastique due à la laque d'argent du contact.

Résultats

La Figure 7.17 montre le spectre Raman de référence à 9 K obtenu à champ nul, en 40 minutes d'acquisition, après nettoyage de l'ITO. On observe bien deux excitations larges centrées respectivement en 31.4 et 64.1 cm^{-1} , d'une largeur spectrale d'environ 28 cm^{-1} , qui peuvent être ajusté par des fonctions Voigt. Ces excitations correspondent parfaitement à celles mesurées précédemment par Rovillain *et al.* [Rovillain, 2012].

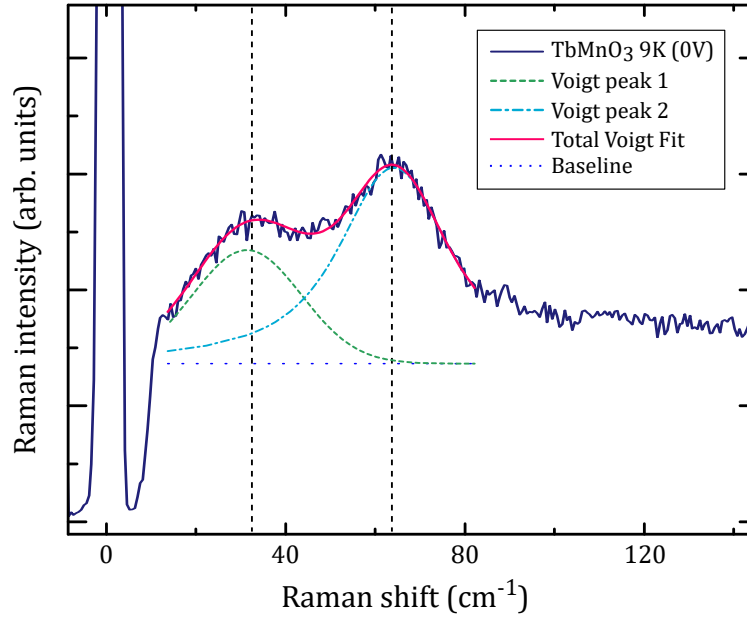


FIGURE 7.17 – Spectre Raman de basses énergies de référence à 9 K et à champ nul. La ligne rouge continue correspond à l'ajustement du spectre par la somme de deux fonctions Voigt correspondant à chacune des deux excitations et tracées respectivement en pointillés en vert et en bleu.

Les spectres Raman de basses énergies obtenus à 9 K lors de l'application du champ électrique avec notre montage sont montrés en Figure 7.18.a. Les deux excitations ont été ajustées, pour chaque spectre, et les dépendances en champ de l'énergie de ces deux excitations, ainsi obtenues, sont montrées en Figures 7.18.b et 7.18.c ; les barres d'erreur correspondent aux erreurs numériques sur l'ajustement.

A partir de ces première données, on peut donc déjà obtenir les informations suivantes : tout d'abord, les deux électromagnons sont bien sensibles à l'application d'un champ électrique (en l'occurrence, le long de l'axe c). Leur décalage en énergie, ensuite, où l'excitation de plus basse énergie ramollit d'environ $8\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ tandis que celle de plus haute énergie durcit légèrement de $2\text{-}3 \text{ cm}^{-1}$, semble, à première vue, analogue à celui observé sous champ magnétique par Rovillain *et al.* dans la référence [Rovillain, 2012].

9. Notons que la différence de potentiel appliquée ne correspond pas à la différence de potentiel (et donc au champ électrique) vu(e) par l'échantillon à l'endroit de la mesure Raman mais à l'endroit du contact, et

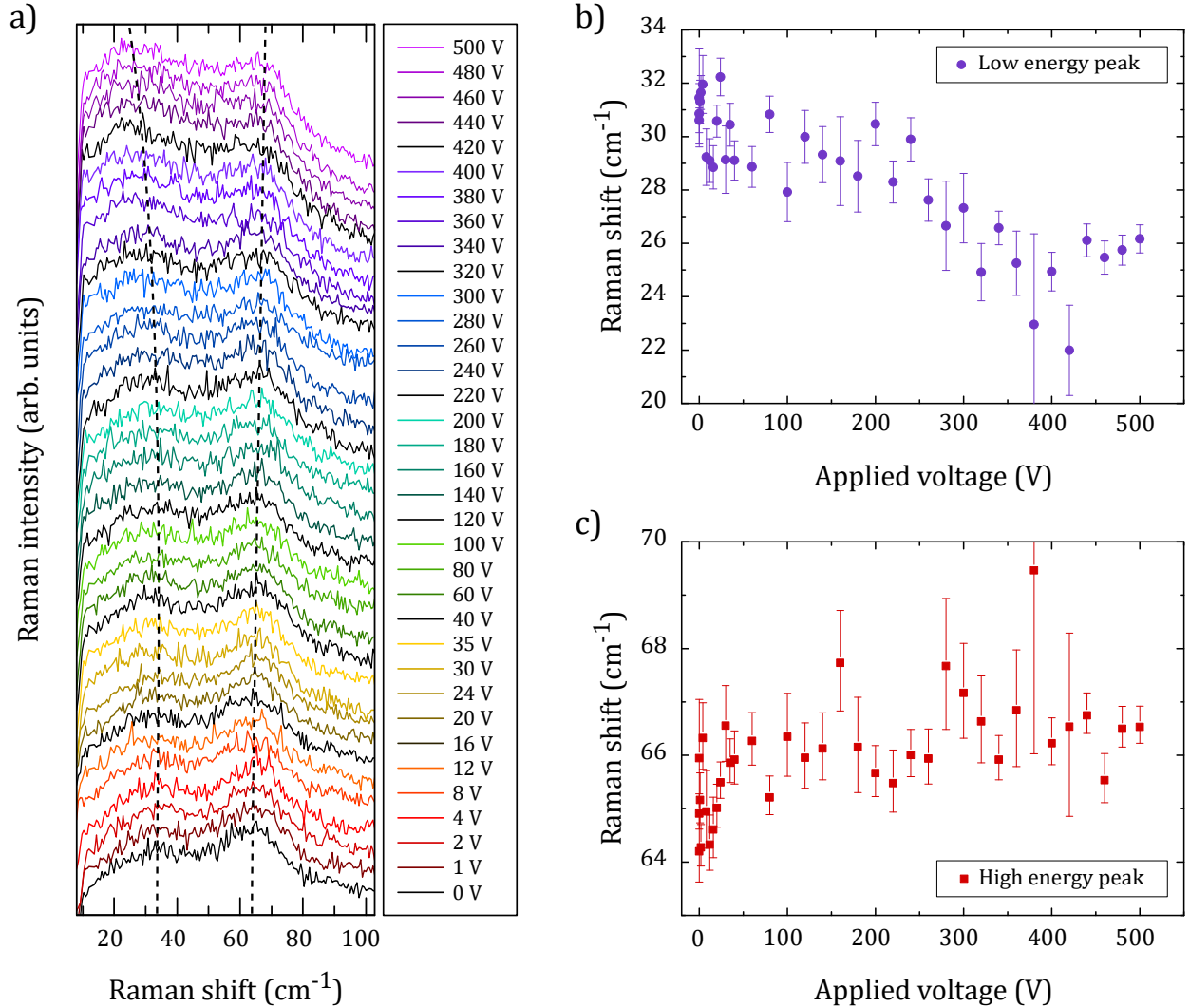


FIGURE 7.18 – Dépendance en champ à 9 K des électromagnons : **(a)** Spectres Raman de basses énergies, **(b)** et **(c)** dépendances respectives des énergies (obtenues par ajustement numérique) des deux excitations en fonction de la différence de potentielle appliquée⁹. Les barres d'erreur correspondent à celles de l'ajustement.

Nous avons donc d'ores et déjà la certitude, grâce à ces résultats préliminaires, que l'application d'un champ électrique a une influence sur les électromagnons. Des mesures où la différence de potentielle effective appliquée à travers l'échantillon (et donc le champ électrique effectif) est contrôlée, ainsi que des mesures le long des différents axes cristallins seraient extrêmement intéressantes à mener puisque ces premières mesures confirment le contrôle électrique possible de ces excitations.

7.3.3 Mesures sous pression hydrostatique

Bref état de l'art de TbMnO_3 sous pression.

Les mesures sous pressions étant des mesures techniquement très délicates et les magnites étant des composés en général assez fragiles, peu d'études de TbMnO_3 sous pression ont été effectuées à ce jour.

Les mesures de constante diélectrique sous pression "quasi-hydrostatique", effectuées par Noda *et al.* montrent une augmentation de la température de Curie ferroélectrique sous l'effet de la pression [Noda, 2005]. Des mesures plus récentes, portant sur l'effet de la pression sur le magnétisme dans TbMnO_3 ont montré que la cycloïde incommensurable était détruite sous pression à environ 5 GPa au profit d'un ordre antiferromagnétique homogène de type E [Makarova, 2011].

Les mesures très récentes de constante diélectrique sous pression et champ magnétique d'Aoyama *et al.*, combinées à des calculs de théorie de la fonctionnelle densité, ont permis d'obtenir un diagramme de phase sous pression reproduit en Figure 7.19. Leur étude montre un retournement de la polarisation ferroélectrique de l'axe c à l'axe a sous l'effet d'une pression supérieure à 4.5 GPa (de façon analogue à ce qu'il se passe sous champ magnétique au delà de 8 T). La valeur de la polarisation qui apparaît selon a sous pression est considérable puisqu'elle atteint environ $1 \mu\text{C.cm}^2$ (soit 25% d'augmentation par rapport à sa valeur à pression ambiante). Les simulations théoriques de DFT menées parallèlement leur permettent d'expliquer ces résultats par une transition de phase magnéto-électrique induite sous pression (cf Fig 7.19). Leurs mesures sous champ magnétique ont, de plus, montré que la valeur de la polarisation ferroélectrique était encore accrue (jusqu'à $1.8 \mu\text{C.m}^2$) sous l'effet d'un champ magnétique [Aoyama, 2014].

Ces études confirment l'intérêt majeur d'une étude des électromagnons sous pression au passage de cette transition magnéto-électrique. Après le succès des mesures du magnétisme sous pression hydrostatique dans BiFeO_3 (voir Chapitre 4, [Buhot, 2015a]) et notre dispositif de spectroscopie Raman sous pression permettant d'avoir accès aux excitations de très basses énergies, nous avons à disposition un outil puissant pour l'étude du comportement sous pression des excitations magnéto-électriques décrites plus haut. Je détaillerai donc dans cette partie les étapes de préparation et de caractérisation des échantillons pour la pression et le début de notre expérience sous pression, qui reste inachevée au moment de l'écriture de ce manuscrit suite à des difficultés techniques.

qu'en raison de la nature ponctuelle de ce contact et donc du champ de fuite important, cette échelle de voltage n'est pas représentative.

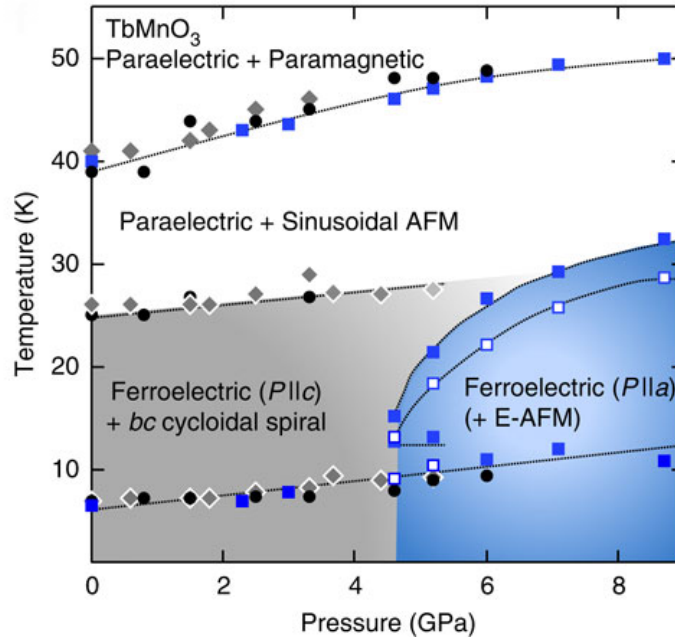


FIGURE 7.19 – Diagramme de phase de TbMnO_3 sous pression, extrait de la référence [Aoyama, 2014].

Préparation des échantillons

Préparer des échantillons pour un montage pression est un travail minutieux. En raison de la faible taille de la chambre de pression¹⁰ (350 μm dans le cas de notre cellule) et de la faible épaisseur du joint délimitant latéralement cette chambre (70 μm), il est nécessaire d'avoir des échantillons dont la taille n'excède pas la moitié de celle de la chambre, soit environ 120 μm et dont l'épaisseur ne dépasse pas les 40 μm afin de garantir une bonne hydrostaticité.

A partir d'échantillons de taille millimétrique (3.5 mm) j'ai découpé un échantillon plus petit, montré en Figure 7.20.a, en conservant l'orientation des axes cristallins, que j'ai ensuite affiné à 40 μm d'épaisseur en polissant sa face arrière¹¹.

Une fois affiné à l'épaisseur voulue, j'ai redécoupé cet échantillon afin d'obtenir des échantillons d'une surface de taille convenable pour tenir dans la chambre de la cellule de pression. La photographie au microscope optique de ces différents échantillons est montrée en Figure 7.20. L'échantillon $\text{TbMnO}_3(\text{a})$ ayant la taille la plus adaptée (il présente en effet une longueur maximale de 120 μm et une surface suffisamment large pour pouvoir faire des mesures en plusieurs points de la surface si nécessaire) c'est celui que j'ai retenu pour la suite de l'expérience.

10. se reporter à la Figure 3.4 du Chapitre 3 pour le schéma de la cellule.

11. Le polissage de la face avant étant une étape critique pour le signal, Cf section 7.3.2.

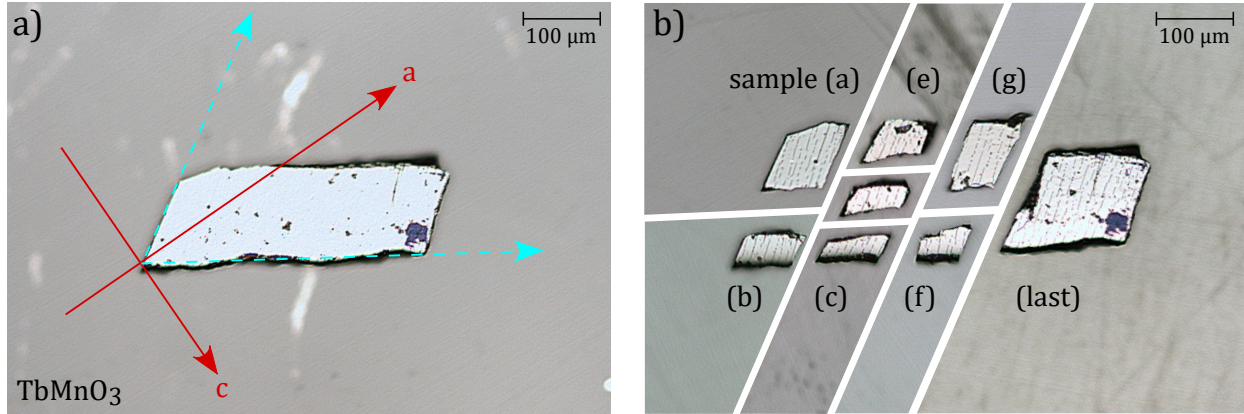


FIGURE 7.20 – Deuxième étape de découpe des échantillons. **(a)** échantillon avant découpe et **(b)** reconstitution après découpe. Les axes cristallins (a, c) sont indiqués en rouge en **(a)** ainsi que les axes propres des échantillons en bleu clair.

Caractérisation de l'échantillon retenu

Les spectres de caractérisation de cet échantillon dans les différentes configurations de polarisation sont montrés en Figure 7.21. On remarque que les deux bosses des électromagnons ne sont visibles qu'en polarisations parallèles et uniquement lorsque le champ électrique de la lumière incidente et diffusée est le long de l'axe a (ce qui est en accord avec les règles de sélection de [Rovillain, 2012]).

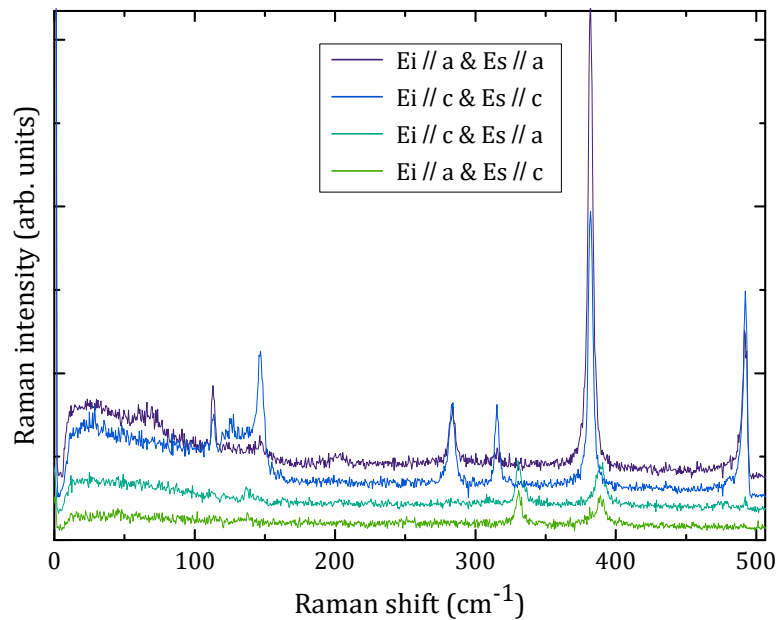


FIGURE 7.21 – Spectre Raman à 4 K et à pression nulle de l'échantillon $\text{TbMnO}_3(\text{a})$ dans les différentes configurations de polarisation.

Un spectre Raman de référence des basses énergies, obtenu à 4 K en 10h d'acquisition (et mesuré dans la configuration de polarisation où les champs électriques de la lumière incident et de la lumière diffusée sont sélectionnés le long de l'axe a) est montré en Figure 7.22. L'ajustement de ce spectre donne deux excitations centrées en 22.56 et 66.54 cm^{-1} , qui correspondent bien à celles observées avant la phase de préparation (polissage et découpe).

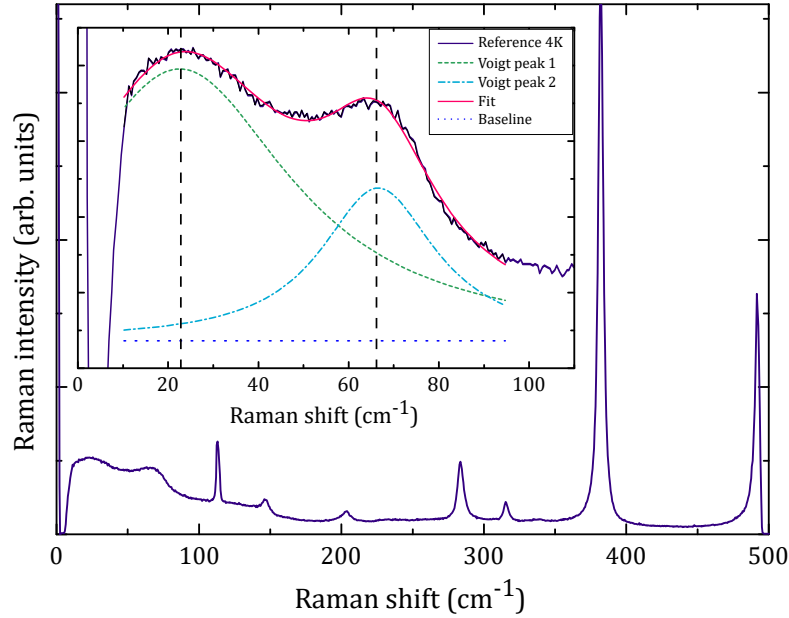


FIGURE 7.22 – Spectre Raman de basses énergies de référence à 4 K et à pression nulle (dans la configuration $E_i//a$ et $E_s//a$) obtenu en 10h d'acquisition. La ligne rouge continue correspond à l'ajustement du spectre par la somme de deux fonctions Lorentziennes correspondant à chacune des deux excitations et tracées respectivement en pointillés en vert et en bleu.

Afin de vérifier leur comportement en température, j'ai mesuré l'échantillon $\text{TbMnO}_3(a)$, au passage de la température de Néel magnétique et de Curie ferroélectrique : $T_{N2}=T_C=28$ K. Trois spectres, à 4, 15 et 30 K, montrés en Figure 7.23, attestent bien de la disparition des deux excitations magnéto-électriques au delà de T_{N2} .

Montage expérimental

Après avoir été caractérisé, l'échantillon est déposé sur la surface du diamant inférieur (Figure 7.24.a), ainsi que deux rubis ball qui serviront à mesurer la pression in-situ. Le joint en acier, préalablement indenté et percé¹² est placé par dessus ainsi que le diamant supérieur avant fermeture de la cellule (Figure 7.24.b). La cellule est ensuite chargée avec de l'Argon gazeux (servant de milieu transmetteur pour la pression) à l'Institut de Minéralogie,

12. L'indentation se fait en insérant le joint entre les deux diamants et en gonflant la membrane de la cellule pour qu'il prenne la forme des diamants. Il est ensuite percé en son centre à l'aide de micro-forets pour obtenir une chambre d'environ 350 μm de diamètre à pression ambiante (voir Figure 7.24.b).c.

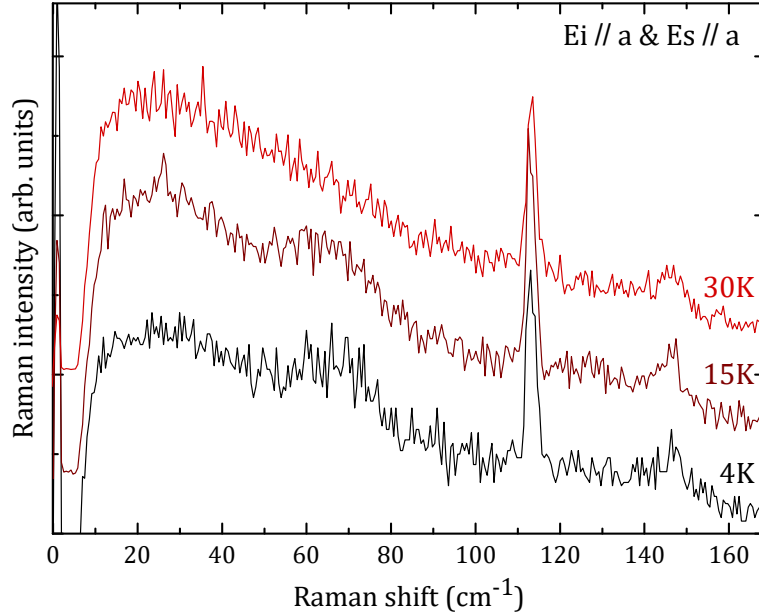


FIGURE 7.23 – Dépendance en température des spectres Raman de basses énergie (dans la configuration $E_i // a$ et $E_s // a$) au passage de la transition magnétique à 28 K.

de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) par Gilles Lemarchand. Une photographie de la cellule après chargement est montrée en Figure 7.24.c, les franges d'interférence visibles sur les facettes des diamants sont dues à la pression existant dans la cellule après chargement (en l'occurrence, 0.3 GPa, soit 3000 fois la pression atmosphérique).

Le montage optique utilisé est celui décrit en Chapitre 3 pour la pression. Le laser utilisé est un laser solide Oxixus Slim de longueur d'onde 561.3 nm, émettant dans le jaune, zone spectrale de résonance du signal Raman des électromagnons [Rovillain, 2011b]. Il est filtré en réflexion pour en rejeter les raies parasites. Le spectromètre T64000 est utilisé en configuration triple soustractive avec les réseaux 1800 traits. Le faisceau est "nettoyé" à l'aide d'un filtre spatial afin d'obtenir une taille du spot laser sur l'échantillon qui ne dépasse pas les 20 μm .

Essais en cellule

Après chargement, la pression mesurée dans la cellule à l'aide de la fluorescence des grains de rubis insérés dans la cellule en même temps que l'échantillon a une valeur d'environ 0.3 GPa. La cellule, insérée dans le cryostat CryoMech développé spécialement pour la contenir, est ensuite refroidie très progressivement, tout en injectant de l'hélium gazeux dans la membrane afin d'y maintenir une pression constante. La pression à l'intérieur de la chambre de la cellule augmente lors de la descente en température en raison de la contraction du corps de la cellule.

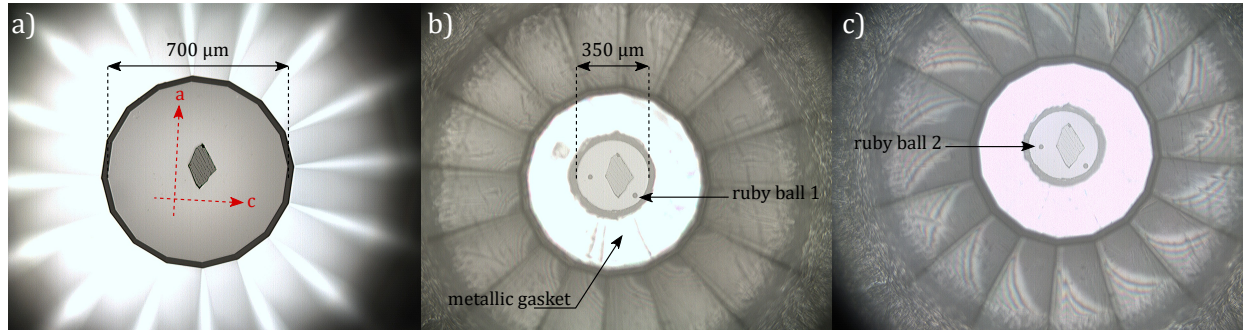


FIGURE 7.24 – Photos au microscope de l'échantillon TbMnO_3 (a) déposé sur le diamant de la cellule de pression (a), puis dans la cellule fermée, avant chargement (b) et après chargement à l'Argon gaz (c). Deux ruby ball insérées avec l'échantillon serviront de manomètres in-situ.

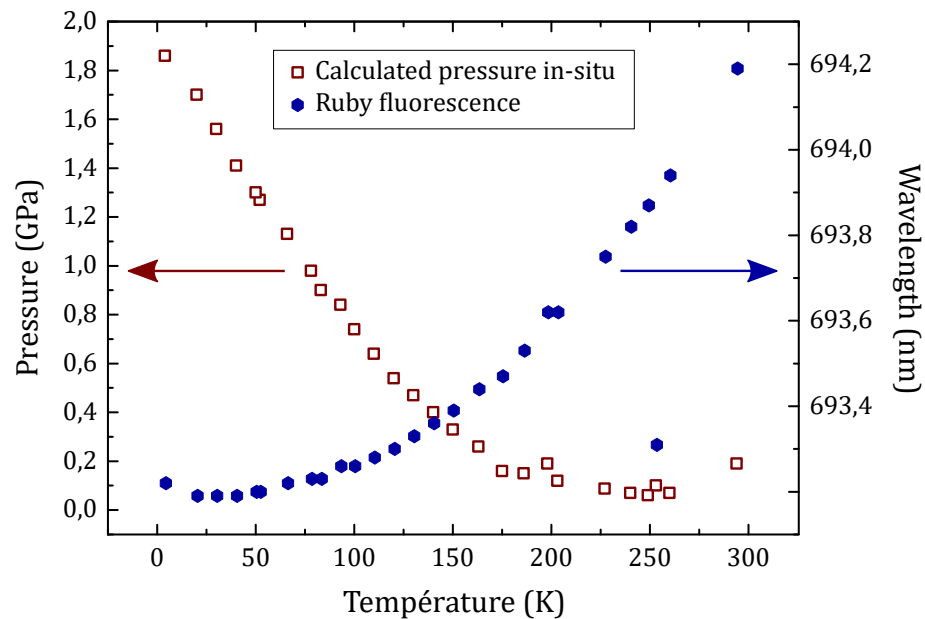


FIGURE 7.25 – Valeurs, en fonction de la température, de la longueur d'onde du pic de fluorescence du rubis et de la pression calculée à partir de cette longueur d'onde, obtenues lors de la descente en température pour une pression constante de 4 bar dans la membrane.

La Figure 7.25 montre la dépendance en température de la pression dans la cellule, lors du refroidissement de la cellule de 300 K à 3 K. Lors de la descente en température, la montée en pression dans la cellule est responsable de la transition de phase du milieu transmetteur qui devient solide aux alentours de 1.1 GPa (et environ 70 K).

Les premières mesures, à 1.86 GPa et 3 K montrent une remontée à basse énergie et la disparition des deux électromagnons. Le spectre, obtenu en configurations de polarisations parallèles le long de l'axe a et le spectre de référence sont superposés en Figure 7.24. Nous ne savons pas si cette absence de signal est physiquement intrinsèque ou bien si elle est due à des facteurs extrinsèques comme la biréfringence du diamant servant de fenêtre optique qui peut faire tourner la polarisation de la lumière (et donc changer les règles de sélections).

En raison d'un problème technique (la membrane de la cellule était défectueuse), nous n'avons pu poursuivre cette expérience. Il aurait été intéressant de tester des mesures avec des polariseurs circulaires afin de s'affranchir de l'éventuel effet de biréfringence du diamant sur les polarisations rectilignes.

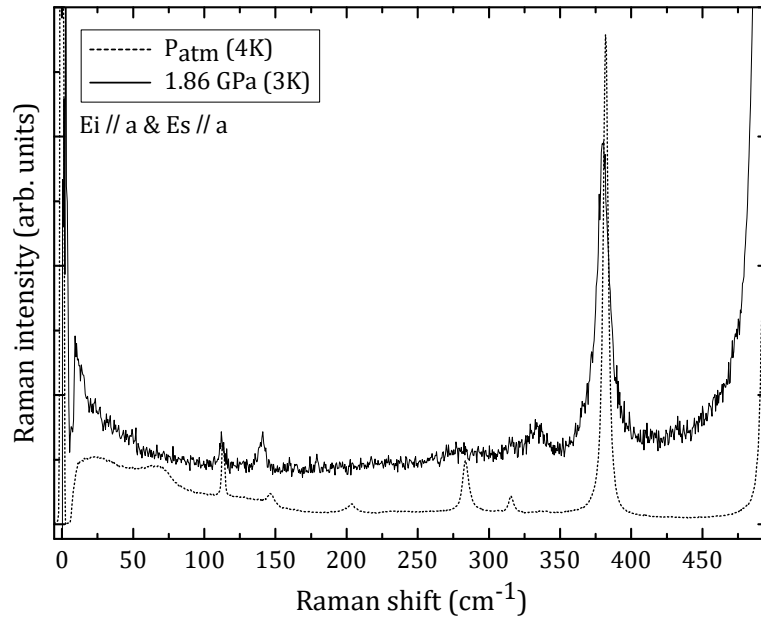


FIGURE 7.26 – Spectre Raman à 3 K et à 1.86 GPa (dans la configuration $E_i // a$ et $E_s // a$) et comparaison avec le spectre de référence à pression ambiante (en ligne pointillée).

Les pressions atteintes lors de ce premier test étant relativement faibles, nous étions encore dans le domaine de réversibilité et la pression après réchauffement jusqu'à 300 K était revenue à 0.35 GPa environ. Après sortie de cellule, j'ai re-mesuré les basses énergies et vérifié la présence des deux électromagnons, indiquant que cet échantillon est réutilisable pour refaire cette mesure. Contrainte par le temps à la fin de ma thèse, je n'ai pas pu refaire cette mesure avec la membrane neuve, mais je suis convaincue que cette étude sous pression apportera des résultats intéressants pour mieux cerner les propriétés des électromagnons dans TbMnO_3 .

7.4 Conclusions et Perspectives

Tout d’abord, nous avons pu observer par spectroscopie Raman, pour la première fois, les excitations de basses énergies de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ qui présentent toutes les caractéristiques des électromagnons (domaine d’énergie, largeurs spectrales). Leur suivi en température nous informe de plus, qu’elles ne semblent pas être régies par le même mécanisme. L’excitation de plus basse énergie à 25 cm^{-1} disparaît lors de la première transition magnétique (à 48 K) tandis que celle de plus haute énergie, à 47 cm^{-1} , disparaît en même temps que l’ordre ferroélectrique à 90 K.

Les premières mesures des électromagnons dans TbMnO_3 sous champ électrique nous fournissent des informations intéressantes. Ils sont sensibles au champ électrique et leur comportement semble à première vue analogue à celui observé lors de l’application d’un champ magnétique [Rovillain, 2012].

En ce qui concerne l’étude de TbMnO_3 sous pression hydrostatique, nous n’avons pas pu observer la présence d’électromagnons sous pression. Il nous est, à ce jour, impossible d’en tirer des conclusions car cette expérience n’a pas pu aboutir en raison de problèmes techniques importants.

Les résultats obtenus dans ce chapitre gagneraient à être complétés et poursuivis par d’autres mesures expérimentales. La poursuite des mesures déjà effectuées ou ébauchées ici devrait être source de nombreuses informations. L’étude des excitations de basses énergies dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ en connaissant l’orientation des cristaux nous permettrait de donner les symétries de ces excitations et d’en mieux comprendre l’origine. Des études sous champ, électrique et magnétique, de ces excitations, nécessiteraient le développement de montages expérimentaux adaptés à la petite taille des échantillons mais pourraient fournir une étude exhaustive du couplage magnéto-électrique dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$.

Concernant les mesures électriques sur TbMnO_3 , le problème du dépôt d’ITO reste à résoudre pour faire une mesure quantitative. Dans le cas où ce ne serait pas possible, une caractérisation précise du gradient de fuite du champ électrique en l’absence de dépôt conducteur transparent pourrait déjà nous permettre d’obtenir une information plus quantitative concernant l’effet du champ électrique sur les excitations magnéto-électriques. De plus, le développement d’un montage expérimental, compatible avec l’application d’un champ, avec un spot laser de plus petite taille (comme c’est le cas pour les mesures pressions), permettrait de se rapprocher du contact et donc d’atteindre des valeurs effectives de champ électrique plus importantes.

Enfin, la poursuite des mesures de TbMnO_3 sous pression, à travers la transition magnéto-électrique rapportée en référence [Aoyama, 2014], permettrait suivre les électromagnons au passage de cette transition et de mieux comprendre la nature du couplage magnéto-électrique dans TbMnO_3 .

Conclusion générale

A travers l'étude de six composés différents, le travail présenté dans ce manuscrit propose une approche multilatérale des ordres et des couplages dans les matériaux multiferroïques. Les mesures effectuées au cours de ces trois années de thèse et l'application de champs extérieurs (contraintes, champs magnétiques et électriques, température) m'ont permis de sonder les diagrammes de phases complexes des différents matériaux étudiés et d'apporter des éléments pour une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre dans ces composés.

La ferrite de bismuth, BiFeO_3 , est l'un des rares matériaux à être multiferroïque à température ambiante où elle présente une importante polarisation ferroélectrique ainsi qu'un ordre antiferromagnétique cycloïdal. Cette thèse présente une étude de la ferrite de bismuth sous contrainte : sous contrainte épitaxiale sur des films minces synthétisés sur différents substrats, d'une part, et sous pression hydrostatique sur des échantillons monocristallins, d'autre part.

Dans les couches minces, la combinaison de nos mesures de spectroscopie Raman et de mesures Mössbauer, associées à des calculs théoriques de Ginzburg-Landau et des simulations de hamiltonien effectif, nous ont permis d'établir un diagramme de phase magnétique de BiFeO_3 sous contrainte épitaxiale. Une cycloïde de spins semblable à celle présente dans le composé massif est observée dans les films faiblement contraints compressivement et une cycloïde d'un nouveau type est observée pour de faibles contraintes épitaxiales en extension. Ces deux cycloïdes sont détruites pour des contraintes compressives et extensives plus importantes et laissent place à des ordres antiferromagnétiques homogènes cantés à hautes contraintes. Dans les échantillons où une cycloïde est présente, l'application d'un champ magnétique permanent détruit l'ordre cycloïdal au profit d'un ordre antiferromagnétique homogène. Nous avons pu vérifier que les valeurs critiques du champ magnétique nécessaire à la destruction de la cycloïde sont d'autant plus faibles que la contrainte épitaxiale est importante, indiquant une cycloïde moins robuste.

Les mesures sous pression hydrostatique effectuées durant cette thèse sur des monocristaux de ferrite de bismuth nous ont permis d'observer quatre transitions structurales successives, depuis la structure rhomboédrique bien connue à pression ambiante jusqu'à une structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma à hautes pressions. La combinaison de nos mesures avec des calculs de hamiltonien effectif ont permis d'étudier les phases orthorhombiques intermédiaires et de déterminer que les transitions structurales associées étaient dues à des mouvements subtils des octaèdres d'oxygènes au sein de la maille pérovskite de

BiFeO₃. Notre montage expérimental de spectroscopie Raman permettant d'atteindre les excitations de très basses énergies, nous avons pu suivre simultanément les excitations magnétiques de basses énergies sous pression à travers les différentes transitions structurales. Là aussi, la cycloïde disparaît à la première transition structurale au profit d'un ordre antiferromagnétique canté et des calculs d'énergie libre ont permis de déterminer que l'évolution des excitations de l'onde de spin dans la première phase était essentiellement contrôlée par l'anisotropie magnétique.

Une étude des excitations de basses énergies et des modes de phonons dans deux manganites de terre-rares hexagonales, h-YMnO₃ et YbMnO₃, qui présentent toutes deux une structure magnétique frustrée due à des arrangements triangulaires des manganèses, a également été menée durant cette thèse. Les mesures des modes de vibration du réseau cristallin dans des échantillons monocristallins de h-YMnO₃ et YbMnO₃ ont permis de mettre en évidence un couplage spin-phonon, caractérisé par des anomalies à la température de Néel magnétique de certains modes de phonons, dans les deux composés.

Les mesures des excitations de basses énergies dans YbMnO₃ ont permis d'identifier des modes de magnons et de les associer aux différentes espèces magnétiques en présence (Yb et Mn), ainsi que d'observer une excitation plus large attribuée à un mode de magnon double. Des mesures sous champ magnétique nous ont de plus permis d'observer une transition dans la structure magnétique, prédite théoriquement.

Dans la manganite d'Yttrium hexagonale (h-YMnO₃), les mesures des basses énergies nous ont permis d'observer des modes de magnons et de mettre en évidence deux excitations qui ne semblent pas avoir une origine uniquement magnétique mais qui semblent correspondre à une hybridation avec le réseau, interprétée comme un gap d'anticroisement entre les branches de dispersion d'un magnon et d'un phonon acoustique.

Dans le langasite de Fer au Niobium, Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄, composé présentant une double chiralité structurale et magnétique et dans lequel des électromagnons ont récemment été découverts, beaucoup de questions subsistent, notamment en ce qui concerne la structure et les brisures de symétries responsables de l'apparition de la ferroélectricité. Les travaux présentés dans ce manuscrit proposent une étude détaillée des modes de phonons et de leurs symétries pour tenter d'élucider le groupe d'espace de structure cristalline et un éventuel abaissement de symétrie. Des mesures à basses énergies ont permis de retrouver les excitations hybrides magnéto-électriques précédemment observées et de les suivre en température et en champ magnétique.

La manganite de Terbium, TbMnO₃, est le composé dans lequel les électromagnons ont été découverts pour la première fois. Les travaux de cette thèse proposent une première mesure sous champ électrique de ces particules hybrides magnéto-électriques. Cette mesure, bien que qualitative en raison de difficultés techniques, est déjà concluante puisqu'elle permet d'observer un décalage de l'énergie de ces excitations sous l'effet du champ appliqué. Une campagne de mesures sous pression hydrostatique de ces mêmes excitations a également été mise en œuvre et gagnerait à être poursuivie.

La quadruple manganite de Calcium $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ est un composé multiferroïque dans lequel une polarisation ferroélectrique magnétiquement induite très importante (un tiers de celle qui apparaît dans BiFeO_3 environ) a très récemment été découverte. La combinaison d'un ordre de charge spiral, dû à des valences différentes des ions Mn et d'un ordre magnétique non colinéaire dont la direction est verrouillée par l'ordre de charge fait de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ un matériau qui présente un couplage magnéto-électrique fort. Durant ma thèse, j'ai pu mesurer, pour la première fois, des excitations larges de basses énergies dont le profil spectral ressemble fortement aux électromagnons précédemment observé dans TbMnO_3 . Le suivi en température de ces excitations montre qu'elles disparaissent successivement au passage des deux température de transitions magnétiques de ce composé.

Toutes ces mesures permettent d'apporter des informations pour mieux appréhender la structure, les ordres ferroïques et leurs couplages dans les composés multiferroïques étudiés. Elles gagneraient à être poursuivies et précisées par d'autres expériences complémentaires.

En particulier, dans les films minces de ferrite de bismuth, la reproduction théorique du diagramme de phase magnétique sous contrainte épitaxiale et sous champ magnétique reste encore à faire. Dans BiFeO_3 monocristallin, une étude des nouveaux modes de phonons (Bi-O) de basses énergies découverts durant cette thèse permettrait de mieux saisir la nature des phases structurales orthorhombiques intermédiaires observées sous pression. Dans les manganites de terre rare hexagonales, une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine du couplage spin-phonon mis en évidence à la température de Néel est encore à construire et la nature exacte de l'hybridation observée dans h-YMnO_3 reste encore à élucider. La structure et la nature de la brisure de symétrie responsable de l'apparition de la ferroélectricité dans le langasite de Fer au Niobium sont encore mal comprises et des mesures visant à clarifier l'impact de la transition à 120-130 K sur les modes de vibration du réseau (et donc sur la structure) seraient intéressantes à mener. Des mesures sous champ électrique des basses énergies dans ce composé ($\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) et dans $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ pour étudier l'effet du champ sur les électromagnons permettraient également d'apporter un éclairage sur ces excitations hybrides et la nature du couplage magnéto-électrique dont elles sont la signature. Enfin, la poursuite des mesures sous champ électrique et sous pression des électromagnons dans la manganite de Terbium, composé où ces excitations ont été découvertes, apporterait des informations précieuses pour la compréhension de la physique du couplage magnéto-électrique dynamique.

Bibliographie

- [Aliouane, 2006] Aliouane, N., Argyriou, D. N., Stremper, J., Zegkinoglou, I., Landsgesell, S. et Zimmermann, M. v. *Physical Review B* **73(2)**, p. 020102 (2006).
- [Aliouane, 2009] Aliouane, N., Schmalzl, K., Senff, D., Maljuk, A., Prokeš, K., Braden, M. et Argyriou, D. N. *Physical Review Letters* **102(20)**, p. 207205 (2009).
- [Alonso, 2000] Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., Casais, M. T. et Fernández-Díaz, M. T. *Inorganic Chemistry* **39(5)**, pp. 917–923 (2000).
- [Anderson, 1950] Anderson, P. W. *Physical Review* **79(2)**, pp. 350–356 (1950).
- [Aoyama, 2014] Aoyama, T., Yamauchi, K., Iyama, A., Picozzi, S., Shimizu, K. et Kimura, T. *Nature Communications* , **5**, p. 4927 (2014).
- [Arima, 2005] Arima, T., Goto, T., Yamasaki, Y., Miyasaka, S., Ishii, K., Tsubota, M., Inami, T., Murakami, Y. et Tokura, Y. *Physical Review B* **72(10)**, p. 100102 (2005).
- [Arnold, 2009] Arnold, D. C., Knight, K. S., Morrison, F. D. et Lightfoot, P. *Physical Review Letters* **102(2)**, p. 027602 (2009).
- [Astrov, 1959] Astrov, D. N. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **11(3)**, p. 708 (1959).
- [Astrov, 1960] Astrov, D. N. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **13(4)**, p. 729 (1960).
- [Béa, 2005] Béa, H., Bibes, M., Barthélémy, A., Bouzehouane, K., Jacquet, E., Khodan, A., Contour, J.-P., Fusil, S., Wyczisk, F., Forget, A., Lebeugle, D., Colson, D. et Viret, M. *Applied Physics Letters* **87(7)**, p. 072508 (2005).
- [Béa, 2007] Béa, H., Bibes, M., Petit, S., Kreisel, J. et Barthélémy, A. *Philosophical Magazine Letters* **87(3-4)**, pp. 165–174 (2007).
- [Béa, 2009] Béa, H., Dupé, B., Fusil, S., Mattana, R., Jacquet, E., Warot-Fonrose, B., Wilhelm, F., Rogalev, A., Petit, S., Cros, V., Anane,

- A., Petroff, F., Bouzehouane, K., Geneste, G., Dkhil, B., Lisenkov, S., Ponomareva, I., Bellaiche, L., Bibes, M. et Barthélémy, A. *Physical Review Letters* **102**(21), p. 217603 (2009).
- [Bai, 2005] Bai, F., Wang, J., Wuttig, M., Li, J., Wang, N., Pyatakov, A. P., Zvezdin, A. K., Cross, L. E. et Viehland, D. *Applied Physics Letters* **86**(3), p. 032511 (2005).
- [Bar'yakhtar, 1970] Bar'yakhtar, V. et Chupis, I. *Soviet Physics Solid State, USSR* **11**(11), p. 2628 (1970).
- [Becke, 1993] Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **98**(7), pp. 5648–5652 (1993).
- [Belik, 2009] Belik, A. A., Yusa, H., Hirao, N., Ohishi, Y. et Takayama-Muromachi, E. *Chemistry of Materials* **21**(14), pp. 3400–3405 (2009).
- [Bertaut, 1963] Bertaut, E. F. et Mercier, M. *Physics Letters* **5**(1), pp. 27–29 (1963).
- [Bertaut, 1964] Bertaut, E., Mercier, M. et Pauthenet, R. *Journal de Physique* **25**(5), pp. 550–557 (1964).
- [Bilbao-CS, 2015a] Bilbao-CS. *IR Raman Hyper-Raman Modes in space group 150 (P321) - Bilbao Crystallographic Server* [[http ://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs//nph-sam](http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs//nph-sam)] (2015).
- [Bilbao-CS, 2015b] Bilbao-CS. *IR Raman Hyper-Raman Modes in space group 167 (R-3c) - Bilbao Crystallographic Server* [[http ://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs//nph-sam](http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs//nph-sam)] (2015).
- [Blasco, 2000] Blasco, J., Ritter, C., García, J., de Teresa, J. M., Pérez-Cacho, J. et Ibarra, M. R. *Physical Review B* **62**(9), pp. 5609–5618 (2000).
- [Bochu, 1980] Bochu, B., Buevoz, J. L., Chenavas, J., Collomb, A., Joubert, J. C. et Marezio, M. *Solid State Communications* **36**(2), pp. 133–138 (1980).
- [Boehler, 2004] Boehler, R. et Hantsetters, K. D. *High Pressure Research* **24**(3), pp. 391–396 (2004).
- [Brown, 2006] Brown, P. J. et Chatterji, T. *Journal of Physics : Condensed Matter* **18**(44), p. 10085 (2006).
- [Buhot, 2015a] Buhot, J., Toulouse, C., Gallais, Y., Sacuto, A., de Sousa, R., Wang, D., Bellaiche, L., Bibes, M., Barthélémy, A., Forget, A., Colson, D., Cazayous, M. et Measson, M.-A. *Physical Review Letters* **115**(26), p. 267204 (2015).

-
- [Buhot, 2015b] Buhot, J. *Ordres cachés et magnétisme étudiés par spectroscopie Raman en conditions extrêmes*. phdthesis, Université Paris Diderot-Paris 7 Sorbonne Paris Cité, (2015).
- [Cano, 2009] Cano, A. et Paul, I. *Physical Review B* **80(15)**, p. 153401 (2009).
- [Cardona, 2000] Cardona, M., Cardona, M., Güntherodt, G., Güntherodt, G., Hillebrands, B. et Schaack, G. *Light Scattering in Solids VII Crystal-Field and Magnetic Excitations*. Springer Berlin, Berlin, (2000).
- [Catalan, 2008] Catalan, G., Béa, H., Fusil, S., Bibes, M., Paruch, P., Barthélémy, A. et Scott, J. F. *Physical Review Letters* **100(2)**, p. 027602 (2008).
- [Catalan, 2009] Catalan, G. et Scott, J. F. *Advanced Materials* **21(24)**, pp. 2463–2485 (2009).
- [Cazayous, 2008] Cazayous, M., Gallais, Y., Sacuto, A., de Sousa, R., Lebeugle, D. et Colson, D. *Physical Review Letters* **101(3)**, p. 037601 (2008).
- [Chaix, 2013] Chaix, L., de Brion, S., Lévy-Bertrand, F., Simonet, V., Ballou, R., Canals, B., Lejay, P., Brubach, J. B., Creff, G., Willaert, F., Roy, P. et Cano, A. *Physical Review Letters* **110(15)**, p. 157208 (2013).
- [Chaix, 2014] Chaix, L. *Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques : langasites de fer et manganites hexagonaux*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2014).
- [Chaix, 2015] Chaix, L., Ballou, R., Cano, A., Petit, S., De Brion, S., Ollivier, J., Regnault, L.-P., Ressouche, E., Constable, E., Colin, C., Balay, J., Lejay, P. et Simonet, V. *arXiv :1506.06491 [cond-mat]* (2015). arXiv : 1506.06491.
- [Chen, 2012] Chen, Y.-C., He, Q., Chu, F.-N., Huang, Y.-C., Chen, J.-W., Liang, W.-I., Vasudevan, R. K., Nagarajan, V., Arenholz, E., Kalinin, S. V. et Chu, Y.-H. *Advanced Materials* **24(22)**, pp. 3070–3075 (2012).
- [Cheong, 2007] Cheong, S.-W. et Mostovoy, M. *Nature Materials* **6(1)**, pp. 13–20 (2007).
- [Choi, 2010] Choi, W., Hong, S., Abrahamson, J. T., Han, J.-H., Song, C., Nair, N., Baik, S. et Strano, M. S. *Nature Materials* **9(5)**, pp. 423–429 (2010).
- [Choi, 2011] Choi, K.-Y., Do, S. H., Lemmens, P., Wulferding, D., Woo, C. S., Lee, J. H., Chu, K. et Yang, C.-H. *Physical Review B* **84(13)**, p. 132408 (2011).
- [Christen, 2011] Christen, H. M., Nam, J. H., Kim, H. S., Hatt, A. J. et Spaldin, N. A. *Physical Review B* **83(14)**, p. 144107 (2011).

- [Chu, 2008] Chu, Y.-H., Martin, L. W., Holcomb, M. B., Gajek, M., Han, S.-J., He, Q., Balke, N., Yang, C.-H., Lee, D., Hu, W., Zhan, Q., Yang, P.-L., Fraile-Rodríguez, A., Scholl, A., Wang, S. X. et Ramesh, R. *Nature Materials* **7(6)**, pp. 478–482 (2008).
- [Chupis, 2007] Chupis, I. E. *arXiv :cond-mat/0702636* (2007).
- [Cohen, 1992] Cohen, R. E. *Nature* **358(6382)**, pp. 136–138 (1992).
- [Curie, 1894] Curie, P. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **3(1)**, pp. 393–415 (1894).
- [Daumont, 2012] Daumont, C., Ren, W., Infante, I. C., Lisenkov, S., Allibe, J., Car-rétéro, C., Fusil, S., Jacquet, E., Bouvet, T., Bouamrane, F., S Prosandeev, Geneste, G., Dkhil, B., Bellaiche, L., Barthélémy, A. et Bibes, M. *Journal of Physics : Condensed Matter* **24(16)**, p. 162202 (2012).
- [de Sousa, 2008a] de Sousa, R. et Moore, J. E. *Applied Physics Letters* **92(2)**, p. 022514 (2008). *arXiv :0801.3012 [cond-mat]*.
- [de Sousa, 2008b] de Sousa, R. et Moore, J. E. *Physical Review B* **77(1)** (2008). *arXiv :0706.1260 [cond-mat]*.
- [de Sousa, 2013] de Sousa, R., Allen, M. et Cazayous, M. *Physical Review Letters* **110(26)**, p. 267202 (2013).
- [Devereaux, 2007] Devereaux, T. P. et Hackl, R. *Reviews of Modern Physics* **79(1)**, pp. 175–233 (2007).
- [Diviš, 2008] Diviš, M., Hölsä, J., Lastusaari, M., Litvinchuk, A. P. et Nekva-sil, V. *Journal of Alloys and Compounds* **451(1–2)**, pp. 662–665 (2008).
- [Douchet, 2010] Douchet, G., Sthal, F., Leblois, T. et Bigler, E. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **57(11)**, pp. 2531–2536 (2010).
- [Dupé, 2010] Dupé, B., Infante, I. C., Geneste, G., Janolin, P.-E., Bibes, M., Barthélémy, A., Lisenkov, S., Bellaiche, L., Ravy, S. et Dkhil, B. *Physical Review B* **81(14)**, p. 144128 (2010).
- [Dzyaloshinskii, 1959] Dzyaloshinskii, I., E. *Journal of Experimental and Theoretical Phy-sics* **10(3)**, p. 628 (1959).
- [Ederer, 2005a] Ederer, C. et Spaldin, N. A. *Physical Review Letters* **95(25)**, p. 257601 (2005).
- [Ederer, 2005b] Ederer, C. et Spaldin, N. A. *Physical Review B* **71(22)**, p. 224103 (2005).

- [Ederer, 2005c] Ederer, C. et Spaldin, N. A. *Physical Review B* **71(6)**, p. 060401 (2005).
- [Eerenstein, 2005] Eerenstein, W., Morrison, F. D., Dho, J., Blamire, M. G., Scott, J. F. et Mathur, N. D. *Science* **307(5713)**, pp. 1203–1203 (2005).
- [Eerenstein, 2006] Eerenstein, W., Mathur, N. D. et Scott, J. F. *Nature* **442(7104)**, pp. 759–765 (2006).
- [Efremov, 2004] Efremov, D. V., van den Brink, J. et Khomskii, D. I. *Nature Materials* **3(12)**, pp. 853–856 (2004).
- [Fabrèges, 2008] Fabrèges, X., Mirebeau, I., Bonville, P., Petit, S., Lebras-Jasmin, G., Forget, A., André, G. et Pailhès, S. *Physical Review B* **78(21)**, p. 214422 (2008).
- [Fabrèges, 2009] Fabrèges, X., Petit, S., Mirebeau, I., Pailhès, S., Pinsard, L., Forget, A., Fernandez-Diaz, M. T. et Porcher, F. *Physical Review Letters* **103(6)**, p. 067204 (2009).
- [Fabrèges, 2010] Fabrèges, X. *Etude des propriétés magnétiques et du couplage spin/réseau dans les composés multiferroïques RMnO₃ hexagonaux par diffusion de neutrons*. phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, (2010).
- [Fachberger, 2004] Fachberger, R., Bruckner, G., Hauser, R., Biniash, J., Reindl, L. et Ruppel, C. *Properties of radio frequency Rayleigh waves on langasite at elevated temperatures*. In 2004 IEEE Ultrasonics Symposium, volume 2, , pp. 1223–1226 Vol.2, (2004).
- [Feng, 2010] Feng, H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322(23)**, pp. 3755–3759 (2010).
- [Fennie, 2008] Fennie, C. J. *Physical Review Letters* **100(16)**, p. 167203 (2008).
- [Fetter, 2003] Fetter, A. L. et Walecka, J. D. *Quantum Theory of Many-particle Systems*. Courier Corporation, (2003).
- [Fiebig, 2001] Fiebig, M., Degenhardt, C. et Pisarev, R. V. *Physical Review Letters* **88(2)**, p. 027203 (2001).
- [Fiebig, 2002] Fiebig, M., Degenhardt, C. et Pisarev, R. V. *Journal of Applied Physics* **91(10)**, pp. 8867–8869 (2002).
- [Fiebig, 2003] Fiebig, M., Lottermoser, T. et Pisarev, R. V. *Journal of Applied Physics* **93(10)**, pp. 8194–8196 (2003).
- [Fiebig, 2005] Fiebig, M. *Journal of Physics D : Applied Physics* **38(8)**, p. R123 (2005).
- [Fishman, 2013a] Fishman, R. S. *Physical Review B* **88(10)**, p. 104419 (2013).

- [Fishman, 2013b] Fishman, R. S., Haraldsen, J. T., Furukawa, N. et Miyahara, S. *Physical Review B* **87(13)**, p. 134416 (2013).
- [Fukumura, 2007] Fukumura, H., Hasuike, N., Harima, H., Kisoda, K., Fukae, K., Takahashi, T., Yoshimura, T. et Fujimura, N. *Journal of Physics : Conference Series* **92(1)**, p. 012126 (2007).
- [Fukumura, 2009] Fukumura, H., Hasuike, N., Harima, H., Kisoda, K., Fukae, K., Yoshimura, T. et Fujimura, N. *Journal of Physics : Condensed Matter* **21(6)**, p. 064218 (2009).
- [Gallais, 2003] Gallais, Y. *Diffusion Raman électronique dans les cuprates supra-conducteurs*. Paris 6, (2003).
- [Gallais, 2016] Gallais, Y., Paul, I., Chauvière, L. et Schmalian, J. *Physical Review Letters* **116(1)**, p. 017001 (2016).
- [Gavriliuk, 2007] Gavriliuk, A. G., Lyubutin, I. S. et Struzhkin, V. V. *JETP Letters* **86(8)**, pp. 532–536 (2007).
- [Gavriliuk, 2008] Gavriliuk, A. G., Struzhkin, V. V., Lyubutin, I. S., Ovchinnikov, S. G., Hu, M. Y. et Chow, P. *Physical Review B* **77(15)**, p. 155112 (2008).
- [Gibbs, 2012] Gibbs, M. R. J. *Modern Trends in Magnetostriction Study and Application*. Springer Science & Business Media, (2012).
- [Goncharov, 2003] Goncharov, A. F. et Struzhkin, V. V. *Journal of Raman Spectroscopy* **34(7-8)**, pp. 532–548 (2003).
- [Goncharov, 2012] Goncharov, A. F. et Goncharov, A. F. *International Journal of Spectroscopy, International Journal of Spectroscopy* , **2012, 2012**, p. e617528 (2012).
- [Goto, 2004] Goto, T., Kimura, T., Lawes, G., Ramirez, A. P. et Tokura, Y. *Physical Review Letters* **92(25)**, p. 257201 (2004).
- [Guennou, 2011a] Guennou, M., Bouvier, P., Haumont, R., Garbarino, G. et Kreisel, J. *Phase Transitions* **84(5-6)**, pp. 474–482 (2011).
- [Guennou, 2011b] Guennou, M., Bouvier, P., Chen, G. S., Dkhil, B., Haumont, R., Garbarino, G. et Kreisel, J. *Physical Review B* **84(17)**, p. 174107 (2011).
- [Haumont, 2006] Haumont, R., Kreisel, J. et Bouvier, P. *Phase Transitions* **79(12)**, pp. 1043–1064 (2006).
- [Haumont, 2008] Haumont, R., Kornev, I. A., Lisenkov, S., Bellaiche, L., Kreisel, J. et Dkhil, B. *Physical Review B* **78(13)**, p. 134108 (2008).

-
- [Haumont, 2009] Haumont, R., Bouvier, P., Pashkin, A., Rabia, K., Frank, S., Dkhil, B., Crichton, W. A., Kuntscher, C. A. et Kreisel, J. *Physical Review B* **79(18)**, p. 184110 (2009).
- [Hayes, 2004] Hayes, W. et Loudon, R. *Scattering of Light by Crystals*. Courier Corporation, (2004).
- [Hill, 2000] Hill, N. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **104(29)**, pp. 6694–6709 (2000).
- [Hu, 2008a] Hu, C. D. *Physical Review B* **77(17)**, p. 174418 (2008).
- [Hu, 2008b] Hu, J. *Physical Review Letters* **100(7)**, p. 077202 (2008).
- [Hudl, 2012] Hudl, M. *Magnetic materials with tunable thermal, electrical, and dynamic properties - An experimental study of magnetocaloric, multiferroic, and spin-glass materials*. PhD thesis, Uppsala University, (2012).
- [Hur, 2004] Hur, N., Park, S., Sharma, P. A., Ahn, J. S., Guha, S. et Cheong, S.-W. *Nature* **429(6990)**, pp. 392–395 (2004).
- [Ikeda, 2000] Ikeda, N., Kohn, K., Myouga, N., Takahashi, E., Kitôh, H. et Takekawa, S. *Journal of the Physical Society of Japan* **69(5)**, pp. 1526–1532 (2000).
- [Iliev, 1997] Iliev, M. N., Lee, H.-G., Popov, V. N., Abrashev, M. V., Hamed, A., Meng, R. L. et Chu, C. W. *Physical Review B* **56(5)**, pp. 2488–2494 (1997).
- [Infante, 2010] Infante, I. C., Lisenkov, S., Dupé, B., Bibes, M., Fusil, S., Jacquet, E., Geneste, G., Petit, S., Courtial, A., Juraszek, J., Bellaiche, L., Barthélémy, A. et Dkhil, B. *Physical Review Letters* **105(5)** (2010).
- [Iwata, 1998] Iwata, N. et Kohn, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **67(9)**, pp. 3318–3319 (1998).
- [Jang, 2008] Jang, H. W., Baek, S. H., Ortiz, D., Folkman, C. M., Das, R. R., Chu, Y. H., Shafer, P., Zhang, J. X., Choudhury, S., Vaithyanathan, V., Chen, Y. B., Felker, D. A., Biegalski, M. D., Rzechowski, M. S., Pan, X. Q., Schlom, D. G., Chen, L. Q., Ramesh, R. et Eom, C. B. *Physical Review Letters* **101(10)**, p. 107602 (2008).
- [Jardón, 1999] Jardón, C., Rivadulla, F., Hueso, L. E., Fondado, A., López-Quintela, M. A., Rivas, J., Zysler, R., Causa, M. T. et Sánchez, R. D. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , **196–197**, pp. 475–476 (1999).

- [Jeong, 2012] Jeong, J., Goremychkin, E. A., Guidi, T., Nakajima, K., Jeon, G. S., Kim, S.-A., Furukawa, S., Kim, Y. B., Lee, S., Kiryukhin, V., Cheong, S.-W. et Park, J.-G. *Physical Review Letters* **108**(7), p. 077202 (2012).
- [Johnson, 2012] Johnson, R. D., Chapon, L. C., Khalyavin, D. D., Manuel, P., Radaelli, P. G. et Martin, C. *Physical Review Letters* **108**(6) (2012).
- [Kadlec, 2011] Kadlec, C., Goian, V., Rushchanskii, K., Kužel, P., Ležaić, M., Kohn, K., Pisarev, R. et Kamba, S. *Physical Review B* **84**(17), p. 174120 (2011).
- [Kadlec, 2014] Kadlec, F., Goian, V., Kadlec, C., Kempa, M., Vaněk, P., Taylor, J., Rols, S., Prokleška, J., Orlita, M. et Kamba, S. *Physical Review B* **90**(5), p. 054307 (2014).
- [Kadomtseva, 2004] Kadomtseva, A. M., Zvezdin, A. K., Popov, Y. F., Pyatakov, A. P. et Vorob'ev, G. P. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **79**(11), pp. 571–581 (2004).
- [Kajimoto, 2004] Kajimoto, R., Yoshizawa, H., Shintani, H., Kimura, T. et Tokura, Y. *Physical Review B* **70**(1), p. 012401 (2004).
- [Kaminskii, 1983] Kaminskii, A. A., Silvestrova, I. M., Sarkisov, S. E. et Denisenko, G. A. *physica status solidi (a)* **80**(2), pp. 607–620 (1983).
- [Katsufuji, 2001] Katsufuji, T., Mori, S., Masaki, M., Moritomo, Y., Yamamoto, N. et Takagi, H. *Physical Review B* **64**(10), p. 104419 (2001).
- [Katsura, 2005] Katsura, H., Nagaosa, N. et Balatsky, A. V. *Physical Review Letters* **95**(5), p. 057205 (2005).
- [Katsura, 2007] Katsura, H., Balatsky, A. V. et Nagaosa, N. *Physical Review Letters* **98**(2), p. 027203 (2007).
- [Kawasaki, 1963] Kawasaki, K. *Progress of Theoretical Physics* **29**(6), pp. 801–816 (1963).
- [Ke, 2010] Ke, X., Zhang, P. P., Baek, S. H., Zarestky, J., Tian, W. et Eom, C. B. *Physical Review B* **82**(13), p. 134448 (2010).
- [Kenzelmann, 2005] Kenzelmann, M., Harris, A. B., Jonas, S., Broholm, C., Schefer, J., Kim, S. B., Zhang, C. L., Cheong, S.-W., Vajk, O. P. et Lynn, J. W. *Physical Review Letters* **95**(8), p. 087206 (2005). arXiv :cond-mat/0506201.
- [Khomskii, 2006] Khomskii, D. I. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306**(1), pp. 1–8 (2006).

-
- [Kida, 2008] Kida, N., Ikebe, Y., Takahashi, Y., He, J. P., Kaneko, Y., Yamasaki, Y., Shimano, R., Arima, T., Nagaosa, N. et Tokura, Y. *Physical Review B* **78(10)**, p. 104414 (2008).
- [Kim, 2000] Kim, S., Lee, S., Kim, T., Zyung, T., Jeong, Y. et Jang, M. *Crystal Research and Technology* **35(1)**, pp. 19–27 (2000).
- [Kimura, 2003] Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T. et Tokura, Y. *Nature* **426(6962)**, pp. 55–58 (2003).
- [Kimura, 2005] Kimura, T., Lawes, G. et Ramirez, A. P. *Physical Review Letters* **94(13)**, p. 137201 (2005).
- [Kimura, 2008] Kimura, T., Sekio, Y., Nakamura, H., Siegrist, T. et Ramirez, A. P. *Nature Materials* **7(4)**, pp. 291–294 (2008).
- [Kittel, 1963] Kittel, C. *Quantum theory of solids*. Wiley, (1963).
- [Klotz, 2009] Klotz, S., Chervin, J.-C., Munsch, P. et Marchand, G. L. *Journal of Physics D : Applied Physics* **42(7)**, p. 075413 (2009).
- [Kornev, 2006] Kornev, I. A., Bellaiche, L., Janolin, P.-E., Dkhil, B. et Suard, E. *Physical Review Letters* **97(15)**, p. 157601 (2006).
- [Kozlenko, 2011] Kozlenko, D. P., Belik, A. A., Belushkin, A. V., Lukin, E. V., Marshall, W. G., Savenko, B. N. et Takayama-Muromachi, E. *Physical Review B* **84(9)**, p. 094108 (2011).
- [Kramers, 1930] Kramers, H. A. *Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen* , **33**, pp. 959–972 (1930).
- [Kubel, 1990] Kubel, F. et Schmid, H. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **46(6)**, pp. 698–702 (1990).
- [Landau, 1980] Landau, L. D. et Lifshitz, E. M. *The Classical Theory of Fields*. (1980).
- [Landsberg, 1928] Landsberg, G. et Mandelstam, L. *Zeitschrift für Physik* **50(11-12)**, pp. 769–780 (1928).
- [Lawes, 2005] Lawes, G., Harris, A. B., Kimura, T., Rogado, N., Cava, R. J., Aharony, A., Entin-Wohlman, O., Yildirim, T., Kenzelmann, M., Broholm, C. et Ramirez, A. P. *Physical Review Letters* **95(8)**, p. 087205 (2005).
- [Le Tacon, 2006] Le Tacon, M. “Un gap peut en cacher un autre”
Une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique. phdthesis, Université Paris-Diderot - Paris VII, (2006).

- [Lebeugle, 2007] Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bonville, P., Marucco, J. F. et Fusil, S. *Physical Review B* **76(2)**, p. 024116 (2007).
- [Lebeugle, 2008] Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bataille, A. M. et Gukasov, A. *Physical Review Letters* **100(22)**, p. 227602 (2008).
- [Lee, 2005] Lee, S., Pirogov, A., Han, J. H., Park, J.-G., Hoshikawa, A. et Kamiyama, T. *Physical Review B* **71(18)**, p. 180413 (2005).
- [Lee, 2008] Lee, S., Pirogov, A., Kang, M., Jang, K.-H., Yonemura, M., Kamiyama, T., Cheong, S.-W., Gozzo, F., Shin, N., Kimura, H., Noda, Y. et Park, J.-G. *Nature* **451(7180)**, pp. 805–808 (2008).
- [Lee, 2010] Lee, C., Kan, E., Xiang, H. et Whangbo, M.-H. *Chemistry of Materials* **22(18)**, pp. 5290–5295 (2010).
- [Lee, 2014] Lee, N., Choi, Y. J. et Cheong, S.-W. *Applied Physics Letters* **104(7)**, p. 072904 (2014).
- [Li, 2007] Li, Y., Lu, G., Yang, H., Lan, J., Zhang, J., Huang, W., Zhao, K., Wang, Z. et Yuan, D. *physica status solidi (b)* **244(2)**, pp. 518–528 (2007).
- [Litvinchuk, 2004] Litvinchuk, A. P., Iliev, M. N., Popov, V. N. et Gospodinov, M. M. *Journal of Physics : Condensed Matter* **16(6)**, p. 809 (2004).
- [Loire, 2011a] Loire, M., Simonet, V., Petit, S., Marty, K., Bordet, P., Lejay, P., Ollivier, J., Enderle, M., Steffens, P., Ressouche, E., Zorko, A. et Ballou, R. *Physical Review Letters* **106(20)**, p. 207201 (2011).
- [Loire, 2011b] Loire, M. *Etude de composés magnétoélectriques et multiferroïques*. PhD thesis, Grenoble, (2011).
- [Lopes, 2011] Lopes, D. C. *Développement d'un tube à gaz pulsé très haute fréquences*. phdthesis, Université de Grenoble, (2011).
- [Lorenz, 2004] Lorenz, B., Wang, Y. Q., Sun, Y. Y. et Chu, C. W. *Physical Review B* **70(21)**, p. 212412 (2004).
- [Lorenz, 2013] Lorenz, B. et Lorenz, B. *International Scholarly Research Notices, International Scholarly Research Notices* , **2013, 2013**, p. e497073 (2013).
- [Loudon, 2000] Loudon, R. *The Quantum Theory of Light*. OUP Oxford, (2000).
- [Lu, 2012] Lu, X. Z., Whangbo, M.-H., Dong, S., Gong, X. G. et Xiang, H. J. *Physical Review Letters* **108(18)**, p. 187204 (2012).
- [Lyubutin, 2011] Lyubutin, I. S., Naumov, P. G., Mill', B. V., Frolov, K. V. et Demikhov, E. I. *Physical Review B* **84(21)**, p. 214425 (2011).

-
- [MacDougall, 2012] MacDougall, G. J., Christen, H. M., Siemons, W., Biegalski, M. D., Zarestky, J. L., Liang, S., Dagotto, E. et Nagler, S. E. *Physical Review B* **85**(10), p. 100406 (2012).
- [Makarova, 2011] Makarova, O. L., Mirebeau, I., Kichanov, S. E., Rodriguez-Carvajal, J. et Forget, A. *Physical Review B* **84**(2), p. 020408 (2011).
- [Maksimov, 1992] Maksimov, A. A., Puchkov, A. V., Tartakovskii, I. I., Timofeev, V. B., Reznik, D. et Klein, M. V. *Solid state communications* **81**(5), pp. 407–410 (1992).
- [Marty, 2008a] Marty, K., Simonet, V., Ressouche, E., Ballou, R., Lejay, P. et Bordet, P. *Physical Review Letters* **101**(24), p. 247201 (2008).
- [Marty, 2008b] Marty, K. *Etude des Langanites magnétiques : De la frustration magnétique au multiferroïsme*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2008).
- [Marty, 2010] Marty, K., Bordet, P., Simonet, V., Loire, M., Ballou, R., Darie, C., Kljun, J., Bonville, P., Isnard, O., Lejay, P., Zawilski, B. et Simon, C. *Physical Review B* **81**(5), p. 054416 (2010).
- [Méasson, 2014] Méasson, M.-A., Gallais, Y., Cazayous, M., Clair, B., Rodière, P., Cario, L. et Sacuto, A. *Physical Review B* **89**(6), p. 060503 (2014).
- [Matsuda, 2012] Matsuda, M., Fishman, R. S., Hong, T., Lee, C. H., Ushiyama, T., Yanagisawa, Y., Tomioka, Y. et Ito, T. *Physical Review Letters* **109**(6), p. 067205 (2012).
- [Maxwell, 1865] Maxwell, J. C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* , **155**, pp. 459–512 (1865).
- [Mialitsin, 2010] Mialitsin, A. *Raman scattering from layered superconductors : effects of charge ordering, two-band superconductivity, and structural disorder*. PhD thesis, Rutgers University - Graduate School - New Brunswick, (2010).
- [Mill', 1982] Mill', B. V., Butashin, A. V., Khodzhabyan, G. G., Belokoneva, E. L. et Belov, N. V. *Soviet Physics Doklady* , **27**, p. 434 (1982).
- [Mill, 2000] Mill, B. et Pisarevsky, Y. *Langanite-type materials : from discovery to present state*. In Frequency Control Symposium and Exhibition, 2000. Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International, , pp. 133–144, (2000).
- [Miyamoto, 1994] Miyamoto, Y., Ishihara, S., Hirano, T., Takada, M. et Suzuki, N. *Solid State Communications* **89**(1), pp. 51–54 (1994).

- [Moreau, 1971] Moreau, J. M., Michel, C., Gerson, R. et James, W. J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32(6)**, pp. 1315–1320 (1971).
- [Moriya, 1960] Moriya, T. *Physical Review* **120(1)**, pp. 91–98 (1960).
- [Mostovoy, 2006] Mostovoy, M. *Physical Review Letters* **96(6)**, p. 067601 (2006).
- [Mostovoy, 2008] Mostovoy, M. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **100(8)** (2008).
- [Mostovoy, 2012] Mostovoy, M. *Physics* , **5** (2012).
- [Muñoz, 2000] Muñoz, A., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., Casáis, M. T., Martínez, J. L. et Fernández-Díaz, M. T. *Physical Review B* **62(14)**, pp. 9498–9510 (2000).
- [Muñoz, 2001] Muñoz, A., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., Casáis, M. T., Martínez, J. L. et Fernández-Díaz, M. T. *Chemistry of Materials* **13(5)**, pp. 1497–1505 (2001).
- [Naganuma, 2007] Naganuma, H. et Okamura, S. *Journal of Applied Physics* **101(9)**, p. 09M103 (2007).
- [Nagaosa, 2008] Nagaosa, N. *Journal of Physics : Condensed Matter* **20(43)**, p. 434207 (2008).
- [Nagel, 2013] Nagel, U., Fishman, R. S., Katuwal, T., Engelkamp, H., Talbayev, D., Yi, H. T., Cheong, S.-W. et Rõõm, T. *Physical Review Letters* **110(25)**, p. 257201 (2013).
- [Noda, 2005] Noda, K., Nakamura, S., Nagayama, J. et Kuwahara, H. *Journal of Applied Physics* **97(10)**, p. 10C103 (2005).
- [Pailhès, 2009] Pailhès, S., Fabréges, X., Régnault, L. P., Pinsard-Godart, L., Mirebeau, I., Moussa, F., Hennion, M. et Petit, S. *Physical Review B* **79(13)**, p. 134409 (2009).
- [Palai, 2008] Palai, R., Katiyar, R. S., Schmid, H., Tissot, P., Clark, S. J., Robertson, J., Redfern, S. A. T., Catalan, G. et Scott, J. F. *Physical Review B* **77(1)**, p. 014110 (2008).
- [Park, 2003] Park, J., Park, J.-G., Jeon, G. S., Choi, H.-Y., Lee, C., Jo, W., Bewley, R., McEwen, K. A. et Perring, T. G. *Physical Review B* **68(10)**, p. 104426 (2003).
- [Pauthenet, 1970] Pauthenet, R. et Veyret, C. *Journal de Physique* **31(1)**, pp. 65–72 (1970).
- [Perks, 2012] Perks, N. J., Johnson, R. D., Martin, C., Chapon, L. C. et Radaelli, P. G. *Nature Communications* , **3**, p. 1277 (2012).
- [Petit, 2007] Petit, S., Moussa, F., Hennion, M., Pailhès, S., Pinsard-Gaudart, L. et Ivanov, A. *Physical Review Letters* **99(26)**, p. 266604 (2007).

-
- [Picozzi, 2009] Picozzi, S. et Ederer, C. *Journal of Physics : Condensed Matter* **21(30)**, p. 303201 (2009).
- [Pimenov, 2006a] Pimenov, A., Mukhin, A. A., Ivanov, V. Y., Travkin, V. D., Balbashov, A. M. et Loidl, A. *Nature Physics* **2(2)**, pp. 97–100 (2006).
- [Pimenov, 2006b] Pimenov, A., Rudolf, T., Mayr, F., Loidl, A., Mukhin, A. A. et Balbashov, A. M. *Physical Review B* **74(10)**, p. 100403 (2006).
- [Pimenov, 2009] Pimenov, A., Shuvaev, A., Loidl, A., Schrettle, F., Mukhin, A. A., Travkin, V. D., Ivanov, V. Y. et Balbashov, A. M. *Physical Review Letters* **102(10)**, p. 107203 (2009).
- [Popov, 1993] Popov, Y. F., Zvezdin, A. K., Vorob'ev, G. P., Kadomtseva, A. M., Murashev, V. A. et Rakov, D. N. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* , **57**, p. 69 (1993).
- [Popov, 2001] Popov, Y. F., Kadomtseva, A. M., Krotov, S. S., Belov, D. V., Vorob'ev, G. P., Makhov, P. N. et Zvezdin, A. K. *Low Temperature Physics* **27(6)**, pp. 478–479 (2001).
- [Porto, 1966] Porto, S. P. S., Giordmaine, J. A. et Damen, T. C. *Physical Review* **147(2)**, pp. 608–611 (1966).
- [Power, 1959] Power, E. A. et Zienau, S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **251(999)**, pp. 427–454 (1959).
- [Pérez, 1996] Pérez, J.-P. *Optique : Fondements et applications*. Dunod, Paris, 7e édition edition, (1996).
- [Prosandeev, 2011] Prosandeev, S., Kornev, I. A. et Bellaiche, L. *Physical Review B* **83(2)**, p. 020102 (2011).
- [Prosandeev, 2013] Prosandeev, S., Wang, D., Ren, W., Íñiguez, J. et Bellaiche, L. *Advanced Functional Materials* **23(2)**, pp. 234–240 (2013).
- [Przenioslo, 2002] Przenioslo, R., Sosnowska, I., Suard, E., Hewat, A. et Fitch, A. N. *Journal of Physics : Condensed Matter* **14(23)**, p. 5747 (2002).
- [Przeniosło, 1999] Przeniosło, R., Sosnowska, I., Hohlwein, D., Hauß, T. et Troyanchuk, I. O. *Solid State Communications* **111(12)**, pp. 687–692 (1999).
- [Quezel, 1977] Quezel, S., Tcheou, F., Rossat-Mignod, J., Quezel, G. et Roudaut, E. *Physica B+C* , **86–88, Part 2**, pp. 916–918 (1977).
- [Rahmedov, 2012] Rahmedov, D., Wang, D., Íñiguez, J. et Bellaiche, L. *Physical Review Letters* **109(3)**, p. 037207 (2012).

- [Raman, 1928] Raman, C. V. et Krishnan, K. S. *Nature* **121(3048)**, pp. 501–502 (1928).
- [Ramazanoglu, 2011] Ramazanoglu, M., Laver, M., Ratcliff, W., Watson, S., Chen, W., Jackson, A., Kothapalli, K., Lee, S., Cheong, S.-W. et Kiryukhin, V. *Physical Review Letters* **107(20)**, pp. 207206–1/207206–5 (2011).
- [Rana, 2007] Rana, D. S., Takahashi, K., Mavani, K. R., Kawayama, I., Murakami, H., Tonouchi, M., Yanagida, T., Tanaka, H. et Kawai, T. *Physical Review B* **75(6)**, p. 060405 (2007).
- [Ravindran, 2006] Ravindran, P., Vidya, R., Kjekshus, A., Fjellvåg, H. et Eriksson, O. *Physical Review B* **74(22)**, p. 224412 (2006).
- [Rossell, 2012] Rossell, M. D., Erni, R., Prange, M. P., Idrobo, J.-C., Luo, W., Zeches, R. J., Pantelides, S. T. et Ramesh, R. *Physical Review Letters* **108(4)**, p. 047601 (2012).
- [Rovillain, 2009] Rovillain, P., Cazayous, M., Gallais, Y., Sacuto, A., Lobo, R. P. S. M., Lebeugle, D. et Colson, D. *Physical Review B* **79(18)**, p. 180411 (2009).
- [Rovillain, 2010] Rovillain, P., de Sousa, R., Gallais, Y., Sacuto, A., Méasson, M. A., Colson, D., Forget, A., Bibes, M., Barthélémy, A. et Cazayous, M. *Nature Materials* **9(12)**, pp. 975–979 (2010).
- [Rovillain, 2011a] Rovillain, P., Cazayous, M., Gallais, Y., Measson, M.-A., Sacuto, A., Sakata, H. et Mochizuki, M. *Physical Review Letters* **107(2)**, p. 027202 (2011).
- [Rovillain, 2011b] Rovillain, P. *Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques*. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2011).
- [Rovillain, 2012] Rovillain, P., Liu, J., Cazayous, M., Gallais, Y., Measson, M.-A., Sakata, H. et Sacuto, A. *Physical Review B* **86(1)**, p. 014437 (2012).
- [Roy, 2006] Roy, P., Rouzières, M., Qi, Z. et Chubar, O. *Infrared Physics & Technology* **49(1–2)**, pp. 139–146 (2006).
- [Ruet, 2004] Ruet, B., Zvyagin, S., Pyatakov, A. P., Bush, A., Li, J. F., Belotelov, V. I., Zvezdin, A. K. et Viehland, D. *Physical Review B* **69(6)**, p. 064114 (2004).
- [Sando, 2013] Sando, D., Agbelele, A., Rahmedov, D., Liu, J., Rovillain, P., Toulouse, C., Infante, I. C., Pyatakov, A. P., Fusil, S., Jacquet, E., Carrétéro, C., Deranlot, C., Lisenkov, S., Wang, D., Le Breton,

-
- J.-M., Cazayous, M., Sacuto, A., Juraszek, J., Zvezdin, A. K., Bellaiche, L., Dkhil, B., Barthélémy, A. et Bibes, M. *Nature Materials* **12(7)**, pp. 641–646 (2013).
- [Sato, 2003] Sato, T. J., Lee, S. H., Katsufuji, T., Masaki, M., Park, S., Copley, J. R. D. et Takagi, H. *Physical Review B* **68(1)**, p. 014432 (2003).
- [Sławiński, 2012] Sławiński, W., Przeniosło, R., Sosnowska, I. et Chrobak, A. *Journal of the Physical Society of Japan* **81(9)**, p. 094708 (2012).
- [Schmid, 1973] Schmid, H. *International Journal of Magnetism* **4(4)**, pp. 337–361 (1973).
- [Schmid, 1994] Schmid, H. *Ferroelectrics* **162(1)**, pp. 317–338 (1994).
- [Seidel, 2009] Seidel, J., Martin, L. W., He, Q., Zhan, Q., Chu, Y.-H., Rother, A., Hawkridge, M. E., Maksymovych, P., Yu, P., Gajek, M., Balke, N., Kalinin, S. V., Gemming, S., Wang, F., Catalan, G., Scott, J. F., Spaldin, N. A., Orenstein, J. et Ramesh, R. *Nature Materials* **8(3)**, pp. 229–234 (2009).
- [Selbach, 2008] Selbach, S. M., Tybell, T., Einarsrud, M.-A. et Grande, T. *Advanced Materials* **20(19)**, pp. 3692–3696 (2008).
- [Sergienko, 2006] Sergienko, I. A. et Dagotto, E. *Physical Review B* **73(9)**, p. 094434 (2006).
- [Simonet, 2012] Simonet, V., Loire, M. et Ballou, R. *The European Physical Journal Special Topics* **213(1)**, pp. 5–36 (2012).
- [Singh, 2008] Singh, M. K., Katiyar, R. S. et Scott, J. F. *Journal of Physics : Condensed Matter* **20(25)**, p. 252203 (2008).
- [Singh, 2013] Singh, K., Lepetit, M.-B., Simon, C., Bellido, N., Pailhès, S., Varignon, J. et Muer, A. D. *Journal of Physics : Condensed Matter* **25(41)**, p. 416002 (2013).
- [Sánchez-Andújar, 2009] Sánchez-Andújar, M., Yáñez-Vilar, S., Biskup, N., Castro-García, S., Mira, J., Rivas, J. et Señarís-Rodríguez, M. A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321(11)**, pp. 1739–1742 (2009).
- [Sosnowska, 1982] Sosnowska, I., Neumaier, T. P. et Steichele, E. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **15(23)**, p. 4835 (1982).
- [Sparavigna, 1994] Sparavigna, A., Strigazzi, A. et Zvezdin, A. *Physical Review B* **50(5)**, pp. 2953–2957 (1994).
- [Stoner, 1938] Stoner, E. C. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **165(922)**, pp. 372–414 (1938).

- [Stuart, 1960] Stuart, R. et Marshall, W. *Physical Review* **120(2)**, pp. 353–357 (1960).
- [Sushkov, 2007] Sushkov, A. B., Aguilar, R. V., Park, S., Cheong, S.-W. et Drew, H. D. *Physical Review Letters* **98(2)**, p. 027202 (2007).
- [Takahashi, 2008] Takahashi, Y., Kida, N., Yamasaki, Y., Fujioka, J., Arima, T., Shimano, R., Miyahara, S., Mochizuki, M., Furukawa, N. et Tokura, Y. *Physical Review Letters* **101(18)**, p. 187201 (2008).
- [Taniguchi, 2006] Taniguchi, K., Abe, N., Takenobu, T., Iwasa, Y. et Arima, T. *Physical Review Letters* **97(9)**, p. 097203 (2006).
- [Toledano, 1974] Toledano, J.-C. *Annales Des Télécommunications* **29(7-8)**, pp. 249–270 (1974).
- [Toulouse, 2014] Toulouse, C., Liu, J., Gallais, Y., Measson, M.-A., Sacuto, A., Cazayous, M., Chaix, L., Simonet, V., de Brion, S., Pinsard-Godart, L., Willaert, F., Brubach, J. B., Roy, P. et Petit, S. *Physical Review B* **89(9)**, p. 094415 (2014).
- [Toulouse, 2015] Toulouse, C., Cazayous, M., de Brion, S., Levy-Bertrand, F., Barkaoui, H., Lejay, P., Chaix, L., Lepetit, M. B., Brubach, J. B. et Roy, P. *Physical Review B* **92(10)**, p. 104302 (2015).
- [Valdés Aguilar, 2007] Valdés Aguilar, R., Sushkov, A. B., Zhang, C. L., Choi, Y. J., Cheong, S.-W. et Drew, H. D. *Physical Review B* **76(6)**, p. 060404 (2007).
- [Valdés Aguilar, 2009] Valdés Aguilar, R., Mostovoy, M., Sushkov, A. B., Zhang, C. L., Choi, Y. J., Cheong, S.-W. et Drew, H. D. *Physical Review Letters* **102(4)**, p. 047203 (2009).
- [Van Aken, 2004] Van Aken, B. B., Palstra, T. T. M., Filippetti, A. et Spaldin, N. A. *Nature Materials* **3(3)**, pp. 164–170 (2004).
- [Vermette, 2008] Vermette, J., Jandl, S. et Gospodinov, M. M. *Journal of Physics : Condensed Matter* **20(42)**, p. 425219 (2008).
- [Vermette, 2010] Vermette, J., Jandl, S., Mukhin, A. A., Ivanov, V. Y., Balbashov, A., Gospodinov, M. M. et Pinsard-Gaudart, L. *Journal of Physics : Condensed Matter* **22(35)**, p. 356002 (2010).
- [Wang, 2003] Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M. et Ramesh, R. *Science* **299(5613)**, pp. 1719–1722 (2003).

-
- [Wang, 2005] Wang, J., Scholl, A., Zheng, H., Ogale, S. B., Viehland, D., Schlom, D. G., Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M., Mohaddes, L., Neaton, J., Waghmare, U., Zhao, T. et Ramesh, R. *Science* **307**(5713), pp. 1203–1203 (2005).
- [Wang, 2012] Wang, D., Weerasinghe, J. et Bellaiche, L. *Physical Review Letters* **109**(6), p. 067203 (2012).
- [Wardecki, 2008] Wardecki, D., Przeniosło, R., Sosnowska, I., Skourski, Y. et Loewenhaupt, M. *Journal of the Physical Society of Japan* **77**(10), p. 103709 (2008).
- [Weber, 1998] Weber, M. J. *Handbook of Laser Wavelengths*. CRC Press, (1998).
- [Wojdeł, 2010] Wojdeł, J. C. et Íñiguez, J. *Physical Review Letters* **105**(3), p. 037208 (2010).
- [Wollan, 1955] Wollan, E. O. et Koehler, W. C. *Physical Review* **100**(2), pp. 545–563 (1955).
- [Woolley, 1971] Woolley, R. G. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **321**(1547), pp. 557–572 (1971).
- [Yamasaki, 2007] Yamasaki, Y., Sagayama, H., Goto, T., Matsuura, M., Hirota, K., Arima, T. et Tokura, Y. *Physical Review Letters* **98**(14), p. 147204 (2007).
- [Yamasaki, 2008] Yamasaki, Y., Sagayama, H., Goto, T., Matsuura, M., Hirota, K., Arima, T. et Tokura, Y. *Physical Review Letters* **100**(21), p. 219902 (2008).
- [Yang, 2007] Yang, F., Tang, M. H., Ye, Z., Zhou, Y. C., Zheng, X. J., Tang, J. X., Zhang, J. J. et He, J. *Journal of Applied Physics* , **102**, p. 4504 (2007).
- [Yang, 2015] Yang, J.-C., He, Q., Yu, P. et Chu, Y.-H. *Annual Review of Materials Research* **45**(1), pp. 249–275 (2015).
- [Yen, 2005] Yen, F., dela Cruz, C. R., Lorenz, B., Sun, Y. Y., Wang, Y. Q., Gospodinov, M. M. et Chu, C. W. *Physical Review B* **71**(18), p. 180407 (2005).
- [Yen, 2007] Yen, F., dela Cruz, C., Lorenz, B., Galstyan, E., Sun, Y., Gospodinov, M. et Chu, C. *Journal of Materials Research* **22**(08), pp. 2163–2173 (2007).
- [Zeches, 2009] Zeches, R. J., Rossell, M. D., Zhang, J. X., Hatt, A. J., He, Q., Yang, C.-H., Kumar, A., Wang, C. H., Melville, A., Adamo, C., Sheng, G., Chu, Y.-H., Ihlefeld, J. F., Erni, R., Ederer, C., Gopalan,

- V., Chen, L. Q., Schlom, D. G., Spaldin, N. A., Martin, L. W. et Ramesh, R. *Science* **326(5955)**, pp. 977–980 (2009).
- [Zhang, 2005] Zhang, S. T., Lu, M. H., Wu, D., Chen, Y. F. et Ming, N. B. *Applied Physics Letters* **87(26)**, p. 262907 (2005).
- [Zhang, 2011] Zhang, G., Dong, S., Yan, Z., Guo, Y., Zhang, Q., Yunoki, S., Dagotto, E. et Liu, J.-M. *Physical Review B* **84(17)**, p. 174413 (2011).
- [Zhao, 2006] Zhao, T., Scholl, A., Zavaliche, F., Lee, K., Barry, M., Doran, A., Cruz, M. P., Chu, Y. H., Ederer, C., Spaldin, N. A., Das, R. R., Kim, D. M., Baek, S. H., Eom, C. B. et Ramesh, R. *Nature Materials* **5(10)**, pp. 823–829 (2006).
- [Zhou, 2009] Zhou, H. D., Lumata, L. L., Kuhns, P. L., Reyes, A. P., Choi, E. S., Dalal, N. S., Lu, J., Jo, Y. J., Balicas, L., Brooks, J. S. et Wiebe, C. R. *Chemistry of Materials* **21(1)**, pp. 156–159 (2009).
- [Zhou, 2010] Zhou, H. D., Barlas, Y., Wiebe, C. R., Qiu, Y., Copley, J. R. D. et Gardner, J. S. *Physical Review B* **82(13)**, p. 132408 (2010).
- [Zhu, 2010] Zhu, J. L., Feng, S. M., Wang, L. J., Jin, C. Q., Wang, X. H., Li, L. T., Li, Y. C., Li, X. D. et Liu, J. *High Pressure Research* **30(2)**, pp. 265–272 (2010).
- [Zorko, 2011] Zorko, A., Pregelj, M., Potočnik, A., van Tol, J., Ozarowski, A., Simonet, V., Lejay, P., Petit, S. et Ballou, R. *Physical Review Letters* **107(25)**, p. 257203 (2011).

Annexe : Publications

Les publications suivantes, résultant des travaux présentés dans ce manuscrit, sont reproduites (dans l'ordre et conformément aux autorisations des différents éditeurs¹³), dans les pages qui suivent :

- J. Liu, C. Toulouse, P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, M.-A. Measson, N. Lee, S.W. Cheong & A. Sacuto,
Lattice and spin excitations in multiferroic h-YbMnO₃,
Phys. Rev. B **86** (**18**), 184410 (2012)
- D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I.C. Infante, A.P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carrétéro, C. Deranlot, S. Lisenkov, D. Wang, J.M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A.K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthélémy & M Bibes
Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain,
Nature Materials, **12** (**7**), 641-646 (2013)
- C. Toulouse, J. Liu, Y. Gallais, M.-A. Measson, A. Sacuto, M. Cazayous, L. Chaix, V. Simonet, S. De Brion, L. Pinsard-Godart, F. Willaert, J.-B. Brubach, P. Roy & S. Petit
Lattice and spin excitations in multiferroic h-YMnO₃
Phys. Rev. B **89** (**9**), 094415 (2014)
- C. Toulouse, M. Cazayous, S. De Brion, F. Levy-Bertrand, H. Barkaoui, P. Lejay, L. Chaix, M.-B. Lepetit, J.B. Brubach & P. Roy
Phonons in the multiferroic langasite Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄ : Evidence for symmetry breaking
Phys. Rev. B **92** (**10**), 104302 (2015)
- J. Buhot, C. Toulouse, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Wang, L. Bellaiche, M. Bibes, A. Barthélémy, A. Forget, D. Colson, M. Cazayous & M.-A. Measson
Driving Spin Excitations by Hydrostatic Pressure in BiFeO₃
Phys. Rev. Lett. **115** (**26**), 267204 (2015)

13. C'est pour cela que l'article paru dans Nature Materials ne figure pas dans sa version publiée mais dans la version modifiée pré-publication (et post-comité de lecture).

Lattice and spin excitations in multiferroic h -YbMnO₃

J. Liu,¹ C. Toulouse,¹ P. Rovillain,^{1,2,3} M. Cazayous,¹ Y. Gallais,¹ M-A. Measson,¹ N. Lee,⁴ S. W. Cheong,⁴ and A. Sacuto¹¹*Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques UMR 7162 CNRS, Université Paris Diderot-Paris 7, 75205 Paris cedex 13, France*²*School of Physics, University of New South Wales, Sydney, New South Wales 2052, Australia*³*The Bragg Institute, ANSTO, Kirrawee DC NSW 2234, Australia*⁴*Rutgers Center for Emergent Materials and Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, 136 Frelinghuysen Road, Piscataway, New Jersey 08854, USA*

(Received 24 July 2012; published 9 November 2012)

Lattice and spin excitations have been studied by Raman scattering in hexagonal YbMnO₃ single crystals. The temperature dependences of the phonon modes show that the E_2 mode at 256 cm⁻¹ related to the displacement of Mn and O ions in a - b plane is coupled to the spin order. The A_1 phonon mode at 678 cm⁻¹ presents a soft mode behavior at the Néel temperature. Connected to the motion of the apical oxygen ions along the c direction, this mode controls directly the Mn-Mn interactions between adjacent Mn planes and the superexchange path. Crystal field and magnon mode excitations have been identified. The temperature investigation of the spin excitations shows that the spin structure is strongly influenced by the Yb-Mn interaction. Under a magnetic field along the c axis, we have investigated the magnetic reordering and its impact on the spin excitations.

DOI: [10.1103/PhysRevB.86.184410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.184410)

PACS number(s): 75.85.+t, 77.80.B-

I. INTRODUCTION

Multiferroics have aroused great attention for the past years following the discovery of compounds that display giant cross-coupling effects between magnetic and ferroelectric order parameters. These materials are of great technological significance. The multifunctional applications of these compounds include magnetoelectric memory storage, electric-field control of magnetic sensors, and ferroelectrics based field-effect transistors.¹⁻⁴ Furthermore, due to the associated rich magnetic-electric-elastic phase diagram, the interactions between the two orders are also under intense investigations.⁵⁻⁷

In magnetic multiferroic materials, the ferroelectric order is induced by particular magnetic structures. The RMnO₃ rare-earth manganites are one of the most investigated family of this type of multiferroics. These compounds crystallize in orthorhombic structures for larger ionic radius ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$) or in hexagonal structure (space group: $P6_3cm$) for R with smaller ionic radius ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$).⁸⁻¹⁰ The hexagonal manganites exhibit ferroelectric order at high temperatures and antiferromagnetic order at low temperatures.^{11,12} In the orthorhombic case, the magnetic frustrations lead to spin-lattice coupling which is induced by the inverse Dzyaloshinski-Moriya interaction. Whereas in the hexagonal case, as YbMnO₃ studied in this work, the tilting of MnO₅ bipyramids and buckling of rare-earth layers are responsible for multiferroicity.¹³ However, the nature of the interactions which control the magnetic structure in h -RMnO₃ is still unclear. For example, the Mn moments are perpendicular to the a and b axes, and their arrangement in the upper plane is either antiparallel or parallel in h -HoMnO₃ and h -YbMnO₃, respectively. The stability of a magnetic configuration rather than another and the nature of the spin waves have to be understood. The magnetic structure of polycrystalline h -YbMnO₃ samples have been investigated by infrared,¹⁴ inelastic neutron scattering,¹⁵ Mössbauer spectroscopy,¹⁶ and second harmonic generation,¹⁷ and the lattice vibrations have been studied in h -YbMnO₃ epitaxial film and polycrystal samples.^{18,19} However, measurements on YbMnO₃ single crystals are scarce.

In this article, we present polarized Raman spectra of h -YbMnO₃ and the A_1 , E_1 , and E_2 phonon modes. The temperature dependence of the A_1 modes along the c direction shows a renormalization of the 678 cm⁻¹ phonon mode at the magnetic transition. This mode related to displacement of the apical oxygen ions modulates the Mn-Mn interaction between the adjacent Mn planes. The magnetic excitations and the magnetoelectric phase diagram have also been investigated. We have identified the spin excitations and we show that the Mn spin orientation in the (a, b) plane is strongly influenced by the Yb-O-Mn interaction. The measurements under a magnetic field indicate that the interplane interaction control the magnetic transition.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

YbMnO₃ single crystals are grown using the high-temperature flux growth technique.²⁰ The samples are millimeter size platelets with the hexagonal c -axis perpendicular to the surface and a thickness of about 0.1 mm. The crystals have been polished to obtain high surface quality for optical measurements. Raman spectra were recorded in a backscattering geometry with a triple spectrometer Jobin Yvon T64000 coupled to a liquid-nitrogen-cooled CCD detector using the 514 and 647 nm excitation line from an Ar⁺-Kr⁺ mixed gas laser. The high rejection rate of the spectrometer allows us to detect the magnons at frequencies lower than 50 cm⁻¹. Our resolution of the excitation frequencies is about 0.75 cm⁻¹. Measurements between 7 and 300 K have been performed using an ARS closed-cycle He cryostat. The measurements under a magnetic field up to 10 T have been obtained using an Oxford Spectromag split-coil magnet.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Lattice excitations

YbMnO₃ crystallizes in the hexagonal space group $P6_3cm$. The unit cell of the ferroelectric structure is shown in Fig. 1. The lattice constants at 300 K are $a = 6.0629(1)$ Å and

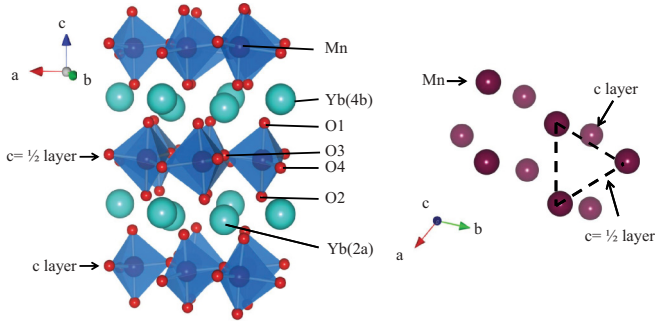


FIG. 1. (Color online) Structure of hexagonal YbMnO_3 in its ferroelectric $P6_3cm$ phase.

$c = 11.3529(1)$ Å. YbMnO_3 is formed of tilted MnO_5 bipyramids arranged in a layered type structure in the a - b plane with apical (O_1 , O_2) and in-plane (O_3 , O_4) oxygen ions. Between the bipyramid layers, the rare-earth ions layers are stacked along c axis.²¹ These MnO_5 bipyramids are two-dimensionally connected with each other at their corners and formed the triangular lattice of the Mn^{3+} ions. The displacement of ions along the c axis induced a ferroelectric transition around 900 K. Mn^{3+} spins order antiferromagnetically in the a - b plane below the Néel temperature $T_N = 80$ K. In the RMnO_3 compounds the Mn magnetic moments order in 120° arrangements. The magnetic frustration arises from the frustration of the first neighbor interactions between the Mn^{3+} spins in the triangular lattice (see Fig. 1). Yb moments of the $4b$ sites are antiferromagnetically coupled within a given layer. The c and $c + 1/2$ layers are ferromagnetically coupled. Yb atoms of $2a$ sites order below 3.5 K with much smaller moments.^{15,17} It has been shown that the Yb($4b$) moments order due to the Mn molecular field, whereas the Yb($2a$) moments order through Yb-Yb interactions.¹⁵

The vibrational modes detected by Raman spectroscopy depend on the crystal symmetry which controls the matrix elements of the Raman tensor and on the incident and scattered light polarizations which stress the Raman tensor. The irreducible representation for the normal modes in this system gives 60 phonon modes at the Γ point: $10A_1 + 15A_2 + 10B_1 + 5B_2 + 15E_1 + 15E_2$ and 38 of these modes are Raman active: $\Gamma_{\text{Raman}} = 9A_1 + 14E_1 + 15E_2$. All measurements have been performed in backscattering configuration (incident wave vector antiparallel to the scattered one). Pure E_1 and E_2 modes are obtained using $y(zx)\bar{y}$ and $z(xy)\bar{z}$ geometries, respectively.²² The A_1 modes are deduced from parallel polarizations. The $y(zz)\bar{y}$ and $z(xx)\bar{z}$ configurations give the $A_1(\text{TO}) + E_2$ and $A_1(\text{LO}) + E_2$ modes, respectively. A LO-TO splitting is expected for the A_1 and E_1 modes, as these modes may induce a nonzero dipole moment both parallel and perpendicular to the phonon propagation direction.

Figure 2 shows the Raman spectra measured on h - YbMnO_3 single crystals with $y(zx)\bar{y}$, $y(zx)\bar{y}$, $z(xx)\bar{z}$, and $z(xy)\bar{z}$ scattering configurations. Following the Raman selection rules, we have identified 9 A_1 modes, 5 E_1 modes, and 11 E_2 modes. To our knowledge, the phonon modes of h - YbMnO_3 have been only reported in thin films and in polycrystals.^{18,19} The frequencies of the phonon modes at 10 K are reported in Table I and compared to the previous experimental results. The

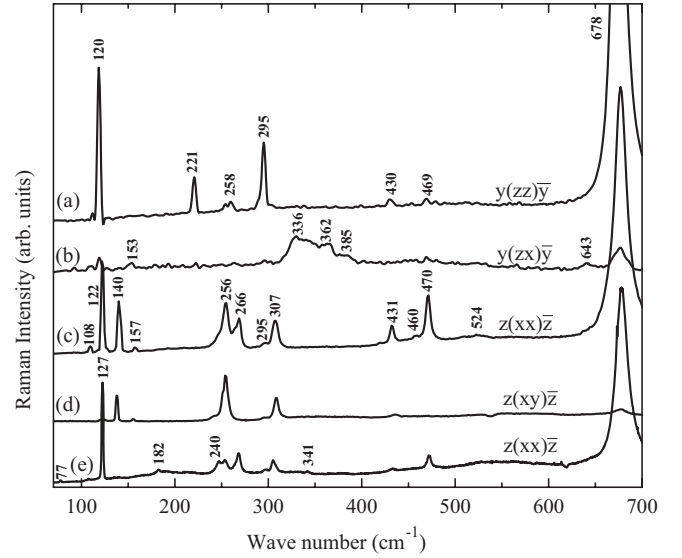


FIG. 2. Raman spectra of YbMnO_3 single crystal measured at 10 K using (a) $y(zz)\bar{y}$ [$A_1(\text{TO}) + E_2$ modes], (b) $y(zx)\bar{y}$ (E_1 modes), (c) $z(xx)\bar{z}$ [$A_1(\text{LO}) + E_2$ modes], (d) $z(xy)\bar{z}$ (E_2 modes), and (e) $z(xx)\bar{z}$ [$A_1(\text{LO}) + E_2$ modes] scattering configurations. The a , b , c , and d spectra have been measured using the 514 nm laser line, and the e spectrum using the 647 nm laser line.

attribution of the direction and sign of atomic displacements in Table I has been based on previous works on the hexagonal RMnO_3 compounds.^{23,24} We have measured a small LO-TO splitting for A_1 modes as expected in this manganite family.

In Fig. 2 we can notice that the intensity of the A_1 mode at 678 cm^{-1} is very strong compared to the other modes. This mode is related to the motion of apical oxygen along the polarization direction (c axis) and is directly connected to the polarization of YbMnO_3 . In order to analyze the effects of the phase transitions on the phonon modes, one can follow the temperature dependences.

Figure 3(a) shows the temperature dependence of Raman spectra and Fig. 3(b) represents the normalized frequencies over the frequency at 7 K of several A_1 and E_2 modes. The phonon frequencies usually tend to soften due to the dilation of the unit cell when temperature increases. Except for the A_1 mode at 678 cm^{-1} , all frequencies are higher at low temperatures. In addition to this mode, the E_2 mode at 256 cm^{-1} presents a frequency shift beyond the mean behavior of the other modes [Fig. 3(b)]. The frequencies of the both modes as a function of the temperature are shown in Fig. 4.

The frequency shift of E_2 mode at 256 cm^{-1} presents an abrupt change of slope around the Néel temperature in Fig. 4(a). Similar anomalies have been observed in the thin film and polycrystal samples of YbMnO_3 ^{18,19} and in the isomorphic compounds, HoMnO_3 and YMnO_3 .^{25,26} This mode is associated to the relative displacement of Mn and O ions in the a - b plane. It modulates the Mn-O-Mn bond angles in a - b plane and the in-plane Mn-Mn superexchange interaction. Therefore, the hardening of the E_2 mode frequency below 80 K characterizes the spin-phonon coupling in the magnetically ordered phase.

The frequency of the A_1 mode at 678 cm^{-1} in Fig. 4(b) presents a softening at the magnetic transition followed by a

TABLE I. A_1 , E_1 , and E_2 mode frequencies (cm^{-1}) measured in h -YbMnO₃ and description of the atomic displacements.

Mode	Fukumura <i>et al.</i> ¹⁸	This work (LO/TO)	Direction of the largest displacement
A_1	120	109/-	$+Z(\text{Yb}_1), -Z(\text{Yb}_2)$
		122/120	Rot x, y (MnO ₅)
		191/-	$+Z(\text{Yb}_1, \text{Yb}_2), -Z(\text{Mn})$
		247/221	$X(\text{Mn}), Z(\text{O}_3)$
	262	266/258	$+Z(\text{O}_3), -Z(\text{O}_4)$
			$+X, Y(\text{O}_2), -X, Y(\text{O}_1)$
		432	$+Z(\text{O}_4, \text{O}_3), -Z(\text{Mn})$
		470	$+X, Y(\text{O}_1, \text{O}_2), -X, Y(\text{Mn})$
E_1		520	$+Z(\text{O}_1, \text{O}_2), -Z(\text{Mn})$
		677	$+Z(\text{O}_1), -Z(\text{O}_2)$
	360	152	$+X, Y(\text{Yb}_1), -X, Y(\text{Yb}_2)$
		336	$+X, Y(\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3)$
			$-X, Y(\text{O}_4, \text{Mn})$
		362	$+X, Y(\text{O}_1), -X, Y(\text{O}_2)$
	643	384	$+X, Y(\text{O}_1), -X, Y(\text{O}_2)$
			$X, Y(\text{O}_3), -X, Y(\text{O}_4)$
E_2		77.5	$X, Y(\text{Yb}_1, \text{Yb}_2, \text{Mn})$
		127	$+X, Y(\text{Mn}, \text{O}_4, \text{O}_3)$
			$-X, Y(\text{Yb}_1, \text{Yb}_2)$
		139	$+X, Y(\text{Yb}_1), -X, Y(\text{Yb}_2)$
	252	156	$+X, Y(\text{Yb}_2), -X, Y(\text{Yb}_1)$
		182	
		256	$+X, Y(\text{Mn}), -X, Y(\text{O}_2, \text{O}_3)$
		296	$Z(\text{Mn}, \text{O}_1, \text{O}_2)$
	305	307	$Z(\text{O}_1, \text{O}_2), +X, Y(\text{O}_4)$
		341	$+X, Y(\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4)$
		419	$+X, Y(\text{O}_1, \text{O}_4), -X, Y(\text{O}_1, \text{Mn})$
		457.5	$+X, Y(\text{O}_4), -X, Y(\text{O}_1, \text{Mn})$

hardening at lower temperature. This measurement is different from the observations on YbMnO₃ polycrystal samples in which the frequency of this mode is constant down to 150 K and after present a softening down to 10 K without relevant changes around T_N . This mode is related to the relative displacement of the apical oxygen ions along the c direction. It modulates the Mn-O-O-Mn bond angles, and, hence, the Mn-Mn interaction between the adjacent Mn planes. This interaction is due to the super-superexchange paths by the way of the apical oxygen and leads to the three-dimensional magnetic ordering below T_N . The partial softening of the A_1 mode underlines the structural link between the ferroelectric and magnetic order in this compound.

B. Spin excitations

Figure 5(a) shows the low frequency Raman spectra measured on h -YbMnO₃ single crystal at 7 K. Five peaks are detected: $P_1 = 9.8 \text{ cm}^{-1}$, $P_2 = 23.8 \text{ cm}^{-1}$, $P_3 = 32.8 \text{ cm}^{-1}$, $P_4 = 41 \text{ cm}^{-1}$, and $P_5 = 53 \text{ cm}^{-1}$. The inset in Fig. 5(a) is a zoom in the region of the P_3 , P_4 , and P_5 peaks. No phonon mode is expected under 70 cm^{-1} . Raman scattering probes zone center (one magnon process), zone edge (two-magnon process), spin excitations, and crystal field excitations. These peaks can be thus attributed to spin excitations, i.e., magnon

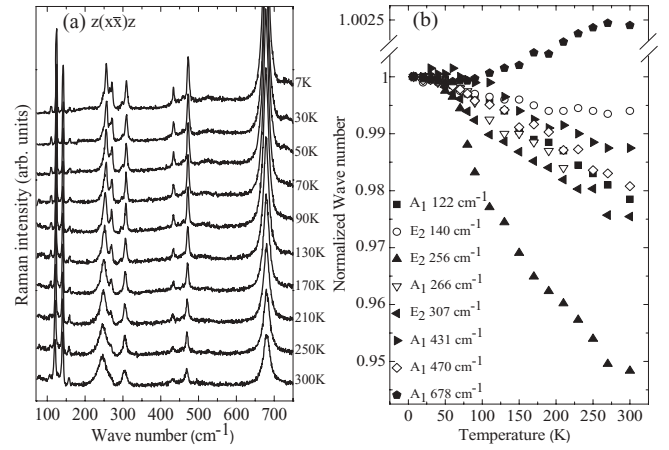


FIG. 3. (a) Raman spectra of h -YbMnO₃ from 7 to 300 K in $z(xx)\bar{z}$ configuration. (b) Normalized wave numbers $[\omega(T)/\omega(7 \text{ K})]$ of 5 A_1 and 3 E_2 modes as a function of temperature.

modes or to crystal field excitations. The origin of the excitations is discussed below based on neutron measurements. Figure 5(b) represents the spin excitation dispersions along the $\mathbf{k} = (1, 0, k)$ and $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$ axes.¹⁵ The nondispersive curve at 9.3 cm^{-1} corresponds to the splitting of the fundamental doublet of the Yb(4b) ions crystal field in the molecular field of Mn ions. The Yb(4b) ions have an odd number of electrons

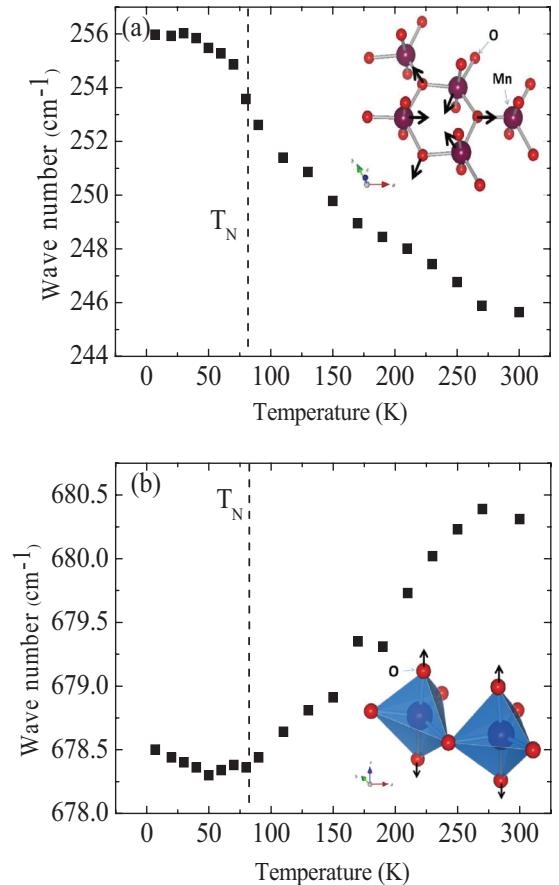


FIG. 4. (Color online) Wave numbers of the (a) E_2 mode at 256 cm^{-1} and (b) A_1 mode at 678 cm^{-1} as a function of temperature.

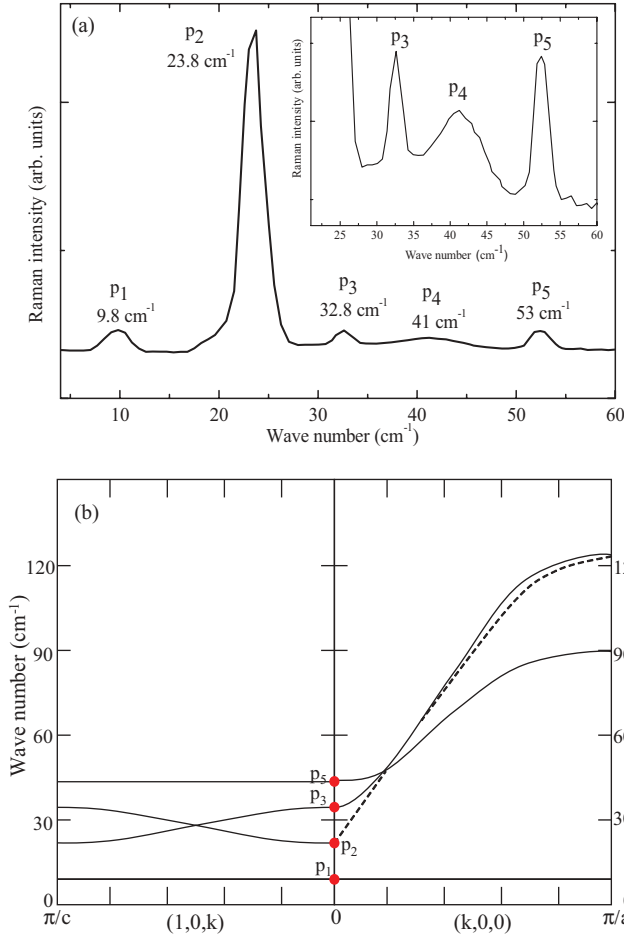


FIG. 5. (Color online) (a) Raman spectra of low frequency excitations measured at 7 K in $z(xy)\bar{z}$ [or $y(zx)\bar{y}$] configuration; (b) crystal field and magnon dispersions along $\mathbf{k} = (1,0,k)$ and $\mathbf{k} = (k,0,0)$ extracted from Refs. 16 and 27. The dashed lines represent the dispersion curves predicted by the theory.

on their outer layer and thus a double degeneracy of the fundamental state.²⁸ The molecular field of the Mn ions creates a small Zeeman splitting and the transition can be observed. The flat branches sitting at 24.8 and 30.6 cm⁻¹ are associated to the magnon modes of the Mn³⁺ magnetic structure in the (a,b) plane. At the Γ point, the both modes correspond to the global in phase and out of phase rotations of the 120° pattern inside the basal plane [see Fig. 7(a)]. The mode at 24.8 cm⁻¹ corresponds to the uniaxial anisotropy gap. The mode at 54 cm⁻¹ has been associated to the Mn³⁺ spins in Refs. 16 and 27. This dispersion curve is quadruply degenerated along the c axis. Comparing the Raman and neutron measurements of Figs. 5(a) and 5(b), the P_1 Raman peak can be clearly identified to the crystal field excitation at 9.3 cm⁻¹ and the P_2 , P_3 , and P_5 peaks correspond to one-magnon excitations at the center of the Brillouin zone at 24.8, 30.6, and 54 cm⁻¹, respectively.

The temperature dependence of the spin excitations recorded from 7 to 70 K in the $z(xy)\bar{z}$ configuration is shown in Fig. 6(a). The four P_2 , P_3 , P_4 , and P_5 peaks disappear at the Néel temperature (80 K) and are thus related to the magnetic phase. The peaks exhibit a conventional softening as the temperature is decreased. Only the P_4 peak presents

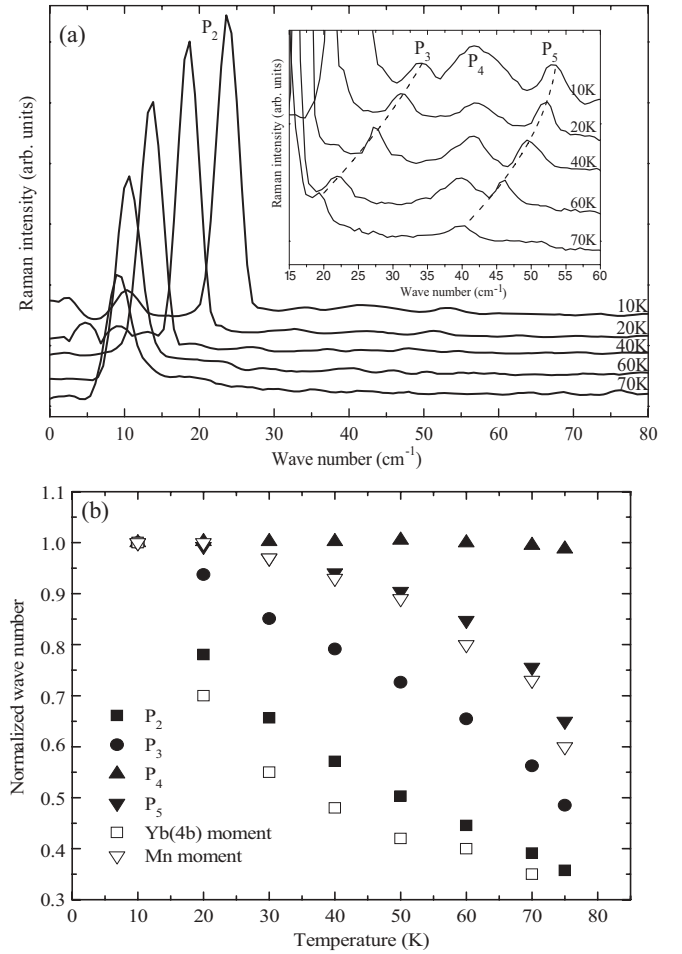


FIG. 6. (a) Temperature-dependent Raman spectra in the low frequency region between 7 and 70 K. (b) Temperature dependence of normalized wave number of magnetic modes compared with the Yb and Mn moments. The Yb and Mn moment data combine neutron powder diffraction and Mossbauer spectroscopy measurements.¹⁶

a striking behavior with a constant frequency with decreasing the temperature. This excitation is discussed below. Figure 6(b) shows the thermal evolution of the normalized frequency of these peaks compared to the one of the Yb and Mn moments.¹⁵ The frequency shift of the P_5 (53 cm⁻¹) peak agrees well with the variation of the Mn moment. This magnon mode can be thus associated to the spin excitations of the Mn³⁺ ions. The P_2 peak frequency shift is close to the behavior of the Yb moment. The P_2 peak is the signature of the uniaxial anisotropy gap in the (a,b) plane and varies with temperature similar to the Yb(4b)³⁺ ion moment. This evidence points out the role of the Yb(4b)³⁺ ion moment and of the Yb-Mn interaction on the P_2 spin wave. The spin excitation P_3 in Fig. 6(b) presents an intermediate temperature behavior between the Yb and Mn moments that reinforce the idea of the Yb-Mn coupling. The spin excitations reflect the magnetic structure and the underlying interactions. Those measurements show that the Mn spin orientation in the (a,b) plane is strongly influenced by the Yb-Mn interaction.

To shed some light on the impact of the magnetic structure on the spin excitations, we have investigated the magnetic phase diagram of h -YbMnO₃. Figure 7(b) shows

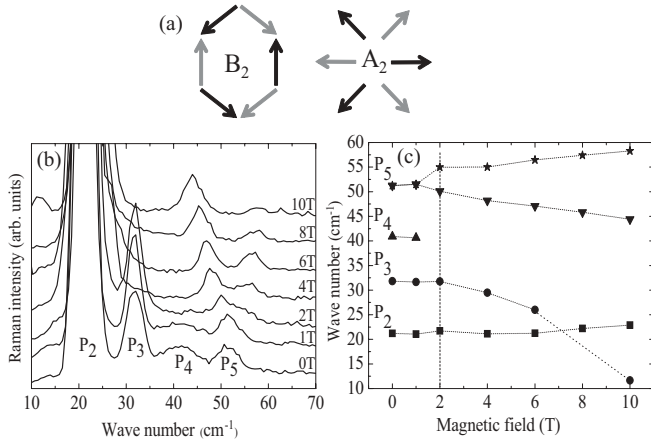


FIG. 7. (a) Antiferromagnetic ordering B_2 and A_2 in h -YbMnO₃. Black and gray arrows indicate the Mn spin direction in the $c = 0$ and $c = 1/2$ planes, respectively. (b) Raman spectra obtained at 10 K in $z(xy)\bar{z}$ configuration using a magnetic field along the c axis. (c) Wave number of P_2 , P_3 , P_4 , P_5 excitations as a function of the magnetic field.

low frequency Raman spectra under a magnetic field $\mathbf{B} \parallel c$. The frequencies of the magnetic excitations are reported as a function of the applied magnetic field in Fig. 7(c). The frequency of the P_2 excitation is constant, whereas the P_3 mode frequency decreases above 2 T and presents a crossover with the P_2 mode frequency around 7 T. The P_4 magnetic excitation disappears at 2 T. The P_5 peak splits at 2 T, where one component increases in frequency and the other decreases. Second harmonic generation measurements have shown a magnetic transition at 10 K for 2 T from the spin configuration B_2 to the configuration A_2 [Fig. 7(a)].¹⁷ Notice that no hysteresis region in the phase diagram has been identified in our measurements. The B_2 and A_2 configurations represent a triangular antiferromagnetic ordering with antiferromagnetic and ferromagnetic coupling between adjacent planes along the c axis, respectively. The P_5 magnon mode corresponds to the Mn³⁺ spin excitations that are fourfold degenerated along the c axis.¹⁵ The Mn³⁺ spin reorientation from the B_2 to the A_2 configuration partially overcomes the degeneracy of this excitation. Notice that, if the P_5 peak at 54 cm⁻¹ is not degenerate at 0 T, the maximal gap between the nondegenerate curves (Raman frequency resolution) is about 0.75 cm⁻¹ (0.1 meV). The second magnon mode labeled P_3 is a spin excitation influenced by the Yb-Mn interaction as shown by the temperature measurements in Fig. 6(b).²⁹ It has been shown in ErMnO₃ that the magnetic phase diagram is driven by the Er-Mn interaction.³⁰ The strong impact of the magnetic field

on the P_3 mode shows that the Mn-O-Yb superexchange is mostly involved in the $B_2 \rightarrow A_2$ transition.

The dominant magnetic interaction is the Mn-O-Mn antiferromagnetic superexchange within the planes, whereas the Mn-O-O-Mn superexchange between neighboring planes is weaker by two orders of magnitude. The fact that the A_1 phonon mode at 678 cm⁻¹ presents a softening due to the interplane Mn-Mn interaction and the role of the Mn-O-Yb interaction for the magnetic transition show that the weaker exchange interaction drives the magnetic transitions in h -YbMnO₃.

Let us focus on the origin of the P_4 peak at 41 cm⁻¹. The P_4 peak only exists below the Néel temperature [Fig. 6(a)] and thus is related to a magnetic excitation. Based on neutron measurements, this magnetic excitation does not correspond to a one magnon mode at the center of the Brillouin zone [Fig. 5(b)]. However, another mode on the dispersion curves can be proposed. The P_4 peak can correspond to a two magnon excitation with twice the energy (around 23 cm⁻¹) of the zone edge along the $(1,0,k)$ direction of the P_3 excitation. The experimental frequency of the two-magnon maximum is not exactly equal to twice the zone-edge magnon frequency, but is slightly lower in frequency due to interaction between pairs of spin waves created close together. The width of this peak is larger [Fig. 5(a)] than the other magnetic excitations and the peak appears only using cross polarizations as expected for a second order scattering process. The zone-edge excited magnons are short in wavelength and are thus sensitive to short-range magnetic order. It explains the reduced sensitivity of its frequency to the temperature [Fig. 6(b)]. Moreover, this peak disappears in the A_2 magnetic phase as shown in Fig. 7(a). Knowing that the intensity of the two-magnon excitations is essentially proportional to the two-magnon density of states, the transition from the B_2 to the A_2 magnetic phase renormalizes strongly the zone edge density of states of the associated magnon mode.

IV. CONCLUSION

In summary, our measurements show that the A_1 phonon mode related to the displacement of the apical oxygen ions and connected to the macroscopic polarization is in strong interaction with the magnetic sublattice by the way of the Mn-O-O-Mn interaction. We also reveal the spin excitations and the role played by the interplane Mn-O-Yb superexchange interaction that drives the magnetic transitions.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the Australian Research council (Grant No. DP-110105346). The work at Rutgers University was supported by NSF-DMR-1104484.

¹F. Yang, M. H. Tang, Z. Ye, Y. C. Zhou, X. J. Zheng, J. X. Tang, J. J. Zhang, and J. He, *J. Appl. Phys.* **102**, 044504 (2007).

²M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Nature (London)* **419**, 818 (2002).

³F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).

⁴Y. Tokura, *Science* **312**, 1481 (2006).

⁵W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature (London)* **442**, 759 (2006).

- ⁶Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang, and R. Ramesh, *Nat. Mater.* **7**, 478 (2008).
- ⁷S. H. Baek, H. W. Jang, C. M. Folkman, Y. L. Li, B. Winchester, J. X. Zhang, Q. He, Y. H. Chu, C. T. Nelson, M. S. Rzechowski, X. Q. Pan, R. Ramesh, L. Q. Chen, and C. B. Eom, *Nat. Mater.* **9**, 309 (2010).
- ⁸M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
- ⁹S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007).
- ¹⁰J. Park, J. G. Park, G. S. Jeon, H. Y. Choi, C. H. Lee, W. Jo, R. Bewley, K. A. McEwen, and T. G. Perring, *Phys. Rev. B* **68**, 104426 (2003).
- ¹¹S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K. H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J. G. Park, *Nature (London)* **451**, 805 (2008).
- ¹²A. Pimenov, T. Rudolf, F. Mayr, A. Loidl, A. A. Mukhin, and A. M. Balbashov, *Phys. Rev. B* **74**, 100403(R) (2006).
- ¹³B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **3**, 164 (2004).
- ¹⁴M. Divis, J. Holsa, M. Lastusaari, A. P. Litvinchuk, and V. Nekvasil, *J. Alloys Compd.* **451**, 662 (2008).
- ¹⁵X. Fabréges, I. Mirebeau, P. Bonville, S. Petit, G. Lebras-Jasmin, A. Forget, G. Andre, and S. Pailhes, *Phys. Rev. B* **78**, 214422 (2008).
- ¹⁶X. Fabréges, S. Petit, I. Mirebeau, S. Pailhes, L. Pinsard, A. Forget, M. T. Fernandez-Diaz, and F. Porcher, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 067204 (2009).
- ¹⁷M. Fiebig, Th. Lottermoser, and R. V. Pisarev, *J. Appl. Phys.* **93**, 8194 (2003).
- ¹⁸H. Fukumura, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, K. Fukae, T. Takahashi, T. Yoshimura, and N. Fujimura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **92**, 012126 (2007).
- ¹⁹H. Fukumura, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, K. Fukae, T. Takahashi, T. Yoshimura, and N. Fujimura, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064218 (2009).
- ²⁰T. Choi, Y. Horibe, H. T. Yi, Y. J. Choi, W. Wu, and S.-W. Cheong, *Nat. Mater.* **9**, 253 (2010).
- ²¹A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez-Diaz, *Phys. Rev. B* **62**, 9498 (2000).
- ²²S. P. S. Porto, J. A. Giordmaine, and T. C. Damen, *Phys. Rev.* **147**, 608 (1966).
- ²³M. N. Iliev, H. G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **56**, 2488 (1997).
- ²⁴A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, V. N. Popov, and M. M. Gospodinov, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 809 (2004).
- ²⁵J. Vermette, S. Jandl, and M. M. Gospodinov, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 425219 (2008).
- ²⁶J. Vermette, S. Jandl, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, A. Balbashov, M. M. Gospodinov, and L. Pinsard-Gaudart, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 356002 (2010).
- ²⁷X. Fabréges, Ph.D. thesis, University Paris-Sud 11, France, 2010.
- ²⁸H. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **33**, 959 (1936).
- ²⁹S. Pailhès, X. Fabréges, L. P. Règnault, L. Pinsard-Godart, I. Mirebeau, F. Moussa, M. Hennion, and S. Petit, *Phys. Rev. B* **79**, 134409 (2009).
- ³⁰M. Fiebig, C. Degenhardt, and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027203 (2001).

Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain

D. Sando¹, A. Agbelele², D. Rahmedov³, J. Liu⁴, P. Rovillain^{4†}, C. Toulouse⁴, I. C. Infante^{1,5}, A. P. Pyatakov^{6,7}, S. Fusil¹, E. Jacquet¹, C. Carrétéro¹, C. Deranlot¹, S. Lisenkov⁸, D. Wang⁹, J.-M. Le Breton², M. Cazayous⁴, A. Sacuto⁴, J. Juraszek², A. K. Zvezdin^{6,10}, L. Bellaiche³, B. Dkhil⁵, A. Barthélémy¹ and M. Bibes^{1*}

Multiferroics are compounds that show ferroelectricity and magnetism. BiFeO₃, by far the most studied, has outstanding ferroelectric properties, a cycloidal magnetic order in the bulk, and many unexpected virtues such as conductive domain walls or a low bandgap of interest for photovoltaics. Although this flurry of properties makes BiFeO₃ a paradigmatic multifunctional material, most are related to its ferroelectric character, and its other ferroic property—antiferromagnetism—has not been investigated extensively, especially in thin films. Here we bring insight into the rich spin physics of BiFeO₃ in a detailed study of the static and dynamic magnetic response of strain-engineered films. Using Mössbauer and Raman spectroscopies combined with Landau-Ginzburg theory and effective Hamiltonian calculations, we show that the bulk-like cycloidal spin modulation that exists at low compressive strain is driven towards pseudo-collinear antiferromagnetism at high strain, both tensile and compressive. For moderate tensile strain we also predict and observe indications of a new cycloid. Accordingly, we find that the magnonic response is entirely modified, with low-energy magnon modes being suppressed as strain increases. Finally, we reveal that strain progressively drives the average spin angle from in-plane to out-of-plane, a property we use to tune the exchange bias and giant-magnetoresistive response of spin valves.

Strain engineering¹ has recently emerged as a powerful means for tuning the various remarkable functionalities of perovskite oxide thin films. For instance, epitaxial strain can strongly enhance ferroelectric properties in BaTiO₃ (ref. 2), induce ferroelectricity in SrTiO₃ (STO; ref. 3) and EuTiO₃ (ref. 4) or suppress ferromagnetism in mixed-valence manganites⁵. However, strain engineering has very rarely been applied to modify the properties of antiferromagnets^{4,6}, although these are ubiquitous in the perovskite family and show promise in many fields. A classical application of antiferromagnets is in magnetic read heads, where they are used to block the magnetization of an adjacent ferromagnetic layer via the exchange bias effect⁷. More recently, it was suggested that antiferromagnets may play a more active role in spintronics⁸, in view of their initially unanticipated sensitivity to spin torque⁹ and their ability to produce giant tunnelling anisotropic magnetoresistance when their band structure is strongly spin–orbit dependent¹⁰. Furthermore, spins respond much faster in antiferromagnets than in ferromagnets¹¹, thereby offering unique possibilities for magnonic¹² and spintronic devices operating at terahertz frequencies.

In this paper, we investigate the static and dynamic spin properties of BiFeO₃ (BFO; ref. 13) thin films. BFO is multiferroic¹⁴ with

both antiferromagnetic and ferroelectric orders, and has shown application potential in areas as diverse as nanoelectronics^{15,16}, photovoltaics^{17,18} and energy harvesting¹⁹. Also, in spintronics, it has been used as a blocking layer in spin-valves^{20,21}, with the aim of controlling their giant magnetoresistance²² (GMR) by an electric field applied across BFO (ref. 20) through the magnetoelectric coupling between ferroic orders. In BFO, the energy of spin excitations can also be electrically controlled over a wide range²³, which is attractive for magnonics¹². Here we report how epitaxial strain can be used to engineer the magnetic order, spin dynamics and GMR in BFO films and heterostructures. Our results illustrate the power of strain engineering for designing functional materials on demand.

Below the Néel temperature $T_N \approx 640$ K, BFO exhibits a G-type antiferromagnetic order, where the Fe magnetic moments are coupled ferromagnetically within the pseudocubic (111) planes and antiferromagnetically between neighbouring planes. In the bulk, an additional long-range cycloidal magnetic modulation is superimposed on this antiferromagnetic order, resulting in a rotation of the spin axis through the crystal with a long period $\lambda_0 \approx 62$ nm (ref. 24). It was proposed²⁵ and experimentally confirmed through neutron diffraction²⁶ that this cycloidal modulation is suppressed by high epitaxial strain in BFO thin films. Further

¹Unité Mixte de Physique CNRS / Thales, 1 av. Fresnel, 91767 Palaiseau & Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France, ²Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634, CNRS-Université de Rouen, Avenue de l'Université BP12 Saint Etienne du Rouvray cedex, France, ³Physics Department and Institute for Nanoscience and Engineering, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72701, USA, ⁴Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (UMR 7162 CNRS), Université Paris Diderot-Paris 7, 75205 Paris cedex 13, France, ⁵Laboratoire SPMS, UMR 8580, Ecole Centrale Paris-CNRS, Grande Voie des Vignes, Châtenay-Malabry, France, ⁶Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, Moscow 119991, Russia, ⁷Physics Department, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, MSU, Moscow 119992, Russia, ⁸Department of Physics, University of South Florida, Tampa, Florida 33647, USA, ⁹Electronic Materials Research Laboratory—Key Laboratory of the Ministry of Education, and International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China, ¹⁰Moscow Institute of Physics and Technology State University (MIPT) 141700, 9, Institutskii per., Dolgoprudny, Moscow Region, Russia. [†]Present addresses: School of Physics, University of New South Wales, Sydney, New South Wales 2052, Australia; The Bragg Institute, ANSTO, Kirrawee DC New South Wales 2234, Australia. *e-mail: manuel.bibes@thalesgroup.com.

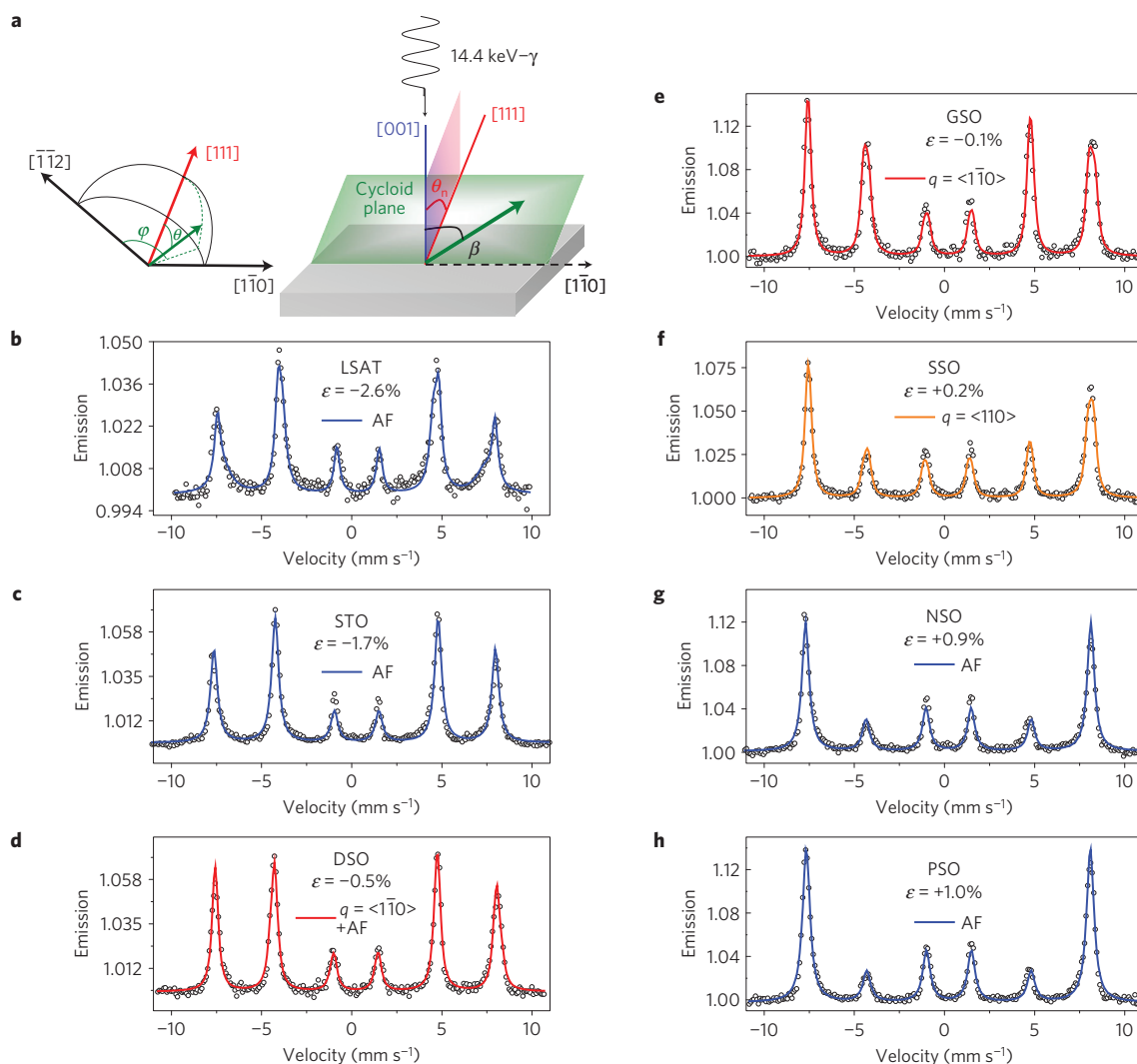


Figure 1 | Mössbauer spectra for BFO films grown on various substrates. a, Sketch of the measurement geometry and the bulk-like cycloidal plane; the different angles used in the study are indicated. **b–g**, CEMS spectra at 295 K for all films. The data are shown as symbols and lines are the best fits to the data. Blue lines correspond to fits with an antiferromagnetic arrangement and antiferromagnetic vector lying at an angle β from the film normal. The values of β are given in Fig. 4a. In **d** the red line is a fit using two magnetic components: 30% cycloid with k along $[1\bar{1}0]$ with an anharmonicity of 0.98 and 70% pseudo-collinear antiferromagnetic order with spins in the plane. In **e** the red line is a fit using a harmonic cycloid model and a propagation vector along $[1\bar{1}0]$ (as in the bulk). In **f** the orange line is a fit with a cycloid with its propagation vector along $[110]$.

measurements on thick, partially relaxed films, however, showed a cycloidal signature²⁷. To gain deeper insight into the influence of strain on the spin structure, we have grown a series of (001)-oriented films (in pseudocubic notation, which we use throughout the paper) on substrates spanning a strain range from -2.6% (compressive) to $+1.3\%$ (tensile)²⁸. Their thickness was set to 70 nm to prevent strain relaxation (except for $(\text{LaAlO}_3)_{0.3} - (\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ —LSAT—for which it was 50 nm), as checked by reciprocal space maps²⁸. To enhance the signal in Mössbauer experiments, films were grown from a $\sim 100\%$ ^{57}Fe enriched target.

To determine the magnetic order of our BFO films, we first used conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). This technique probes the hyperfine interactions between the ^{57}Fe nuclei and their electronic environment through the absorption of γ photons emitted by a radioactive source of ^{57}Co . During the experiments, the source is displaced towards or away from the sample, which respectively blue- or red-shifts the radiation, thereby allowing absorption in a narrow energy range around the intrinsic γ photon energy. The obtained spectra provide information on the electronic density at the nuclei (through the so-called isomer

shift), a possible electric field gradient (quadrupole splitting) and the magnetic environment (magnetic splitting). The experimental CEMS spectra collected at 295 K on seven BFO films grown on various substrates are presented in Fig. 1. All spectra exhibit a six-line magnetic hyperfine pattern with an isomer shift value of 0.37 mm s^{-1} , characteristic of Fe^{3+} ions in octahedral coordination. Whereas almost perfectly symmetric lines are found for BFO films on LSAT, STO, NdScO₃ (NSO) and PrScO₃ (PSO) substrates (high compressive and tensile strain), a clear asymmetry (in both the amplitude and breadth of the peaks) is visible for those grown on DyScO₃ (DSO), GdScO₃ (GSO) and SmScO₃ (SSO) which are weakly strained ($< \pm 1\%$). In BFO, an asymmetric line broadening is the fingerprint of a cycloidal modulation of the Fe^{3+} spins²⁹. Our CEMS results therefore show that at low strain, the cycloid is present, whereas high strain destroys it. They are consistent with the scenario of Bai *et al.*, which predicts a destabilization of the cycloidal ground state by a strain-induced uniaxial anisotropy promoted by piezoelectric and magnetoelectric couplings²⁵.

The red lines on Fig. 1d and e are fits of the CEMS spectra with a model based on the bulk cycloid: the spins rotate in a plane

defined by the pseudocubic $[1\bar{1}0]$ direction of propagation and the direction of the electric polarization, which is along $[111]$ in the bulk (and close to $[111]$ in weakly strained films³⁰). Because the γ photons impinge on the films at normal incidence (see Fig. 1a), the various magnetic domains equivalent by 90° rotations about the film normal are probed equivalently. For GSO, the spectrum can be well fitted with this model, confirming a bulk-like cycloidal ordering in this weakly strained sample. For DSO, the best fit is obtained by considering an anharmonic cycloid with a finite anharmonicity³¹ parameter $m = 0.95$ (see Supplementary Information for details) and a pseudo-collinear antiferromagnetic component (that is, an antiferromagnetic order with slight canting angle). In other words, the data suggest a mixed cycloidal/antiferromagnetic BFO for this sample. The strong anharmonic character of the cycloid is explained by the presence of a strain-induced magnetic anisotropy.

Significantly, for films on SSO the data cannot be reproduced by a conventional cycloidal model (see Supplementary Information). However, this spectrum is clearly asymmetric, meaning that a pseudo-collinear antiferromagnetic order is not applicable either.

Another salient feature of the CEMS spectra is the strain dependence of the relative intensity of the third and second lines. At strong compressive strain, the second line is much more intense than the third, whereas it is the opposite at large tensile strain. As we will discuss later, this reflects a progressive change in the direction of the mean antiferromagnetic vector.

To gain more insight into the influence of strain on the magnetic order in BFO films, we have used Landau–Ginzburg theory (see Supplementary Information for details). In the free energy density we include contributions from the inhomogeneous exchange energy, the inhomogeneous magnetoelectric (flexomagnetoelectric) interaction, the bulk magnetic anisotropy, and a magnetoelastic term that takes into account the epitaxial strain in the BFO thin films. The minimization of the free-energy functional by the Lagrange–Euler method yields equations whose solutions are spin cycloids with a wave vector \mathbf{q} lying in the film plane ($\mathbf{q} \perp \mathbf{n}$). Remarkably, two types of the cycloid fulfil this condition (Fig. 2):

The first ('type-1') is a cycloid with the wave vector $\mathbf{q} \parallel [1\bar{1}0]$, analogous to the one observed in the bulk BFO with a period $\lambda_0 = 62$ nm. The cycloid plane is $(11\bar{2})$ and it contains the principal axis of the bulk crystal $[111]$ and \mathbf{q} .

The second solution ('type-2') corresponds to a more complicated structure lying in the $(1\bar{1}0)$ plane with the spin modulation along both the $[110]$ and $[001]$ directions. However, averaging over the film thickness gives $\mathbf{q} \parallel [110]$. The period of this structure is enlarged with respect to the bulk crystal case:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\cos\theta_n} = \sqrt{3}\lambda_0 \quad (1)$$

where θ_n is the angle between the normal to the film plane and the $[111]$ direction (the principal axis of the bulk crystal). Cycloids propagating in planes different from those of type-1 and type-2 cycloids are energetically unfavourable.

In addition to the cycloid solutions, there are also solutions corresponding to a pseudo-collinear spin order. Compressive strain induces an easy-plane state with the spins aligned along the $[1\bar{1}0]$ pseudocubic direction. At tensile strain the resulting homogeneous state is determined by competing anisotropic contributions and the effective anisotropy due to the strain. The equilibrium state is at the angle β to the film plane normal that fulfils the following condition:

$$K_{\text{eff}} \sin(2(\theta_n - \beta)) = U \sin(2\beta) \quad (2)$$

where U is the magnetoelastic energy constant and K_{eff} is the bulk crystal anisotropy, which comprises the magnetic crystal anisotropy and a contribution from the Dzyaloshinskii–Moriya interaction (see

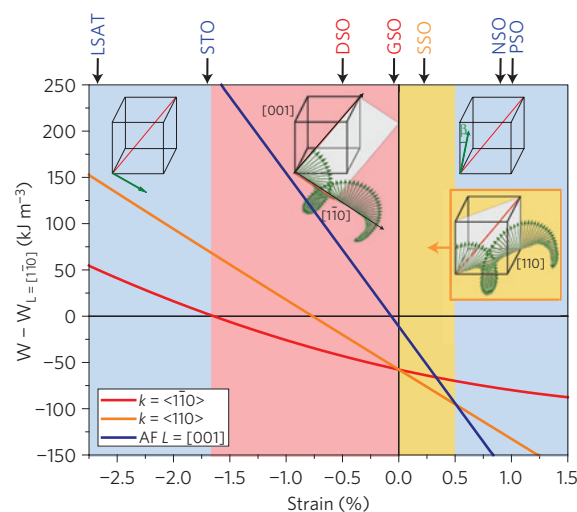


Figure 2 | Magnetic phase diagram of strained BFO films. The energy of three magnetic states (bulk-like 'type-1' cycloid with propagation vector along $[1\bar{1}0]$ directions, 'type-2' cycloid with propagation vector along $[110]$ directions, and collinear antiferromagnetic order with antiferromagnetic vector close to $[001]$), relative to a fourth magnetic state, corresponding to a collinear antiferromagnetic order with antiferromagnetic vector along in-plane $[1\bar{1}0]$ directions. The stability regions of the different states are shown in colours (blue: antiferromagnetic; red: type-1 cycloid; orange: type-2 cycloid). The different substrates used are located on top of the diagram at their corresponding strain. Their colour corresponds to the magnetic state determined from the Mössbauer measurements. The sketches represent the different magnetic states, with spins shown in green.

Supplementary Information for details). At large strains the spins are almost normal to the plane ($\beta \rightarrow 0$).

The comparison of the free energies of these different phases yields the phase diagram shown in Fig. 2 (we use $H_{\text{DM}} = 7$ T for the Dzyaloshinskii–Moriya field, which corresponds to a film magnetization $M_S = 3.1$ kA m⁻¹; an exchange stiffness $A = 4$ pJ m⁻¹ estimated from the Néel temperature; the flexomagnetoelectric constant $\gamma = 2Aq_0 = 0.6$ mJ m⁻² was found by minimization of the free energy³²; $q_0 = 2\pi/\lambda_0$). The homogeneous phases (shown in blue) are energetically favourable at high compressive and tensile strain (beyond about -1.6% and $+0.5\%$, respectively). The type-1 cycloid (shown in red) is predominant in the strain range from -1.6% to 0% , whereas the type-2 cycloid (shown in orange) exists in narrow range (from 0% to $+0.5\%$). Note that the transitions between the different regions are of first order, so that phase coexistence (as found experimentally for the film on DSO) is possible.

To strengthen these predictions, we supplemented Landau–Ginzburg theory with calculations using a recently-developed effective Hamiltonian³³ (H_{eff}). This atomistic tool is able to reproduce the magnetic cycloid of bulk BFO as well as its unusual features, by the incorporation of an original energetic term³³ that can be thought of as representative of the converse spin-current model³⁴. The strength of this original energetic term is characterized by the coefficient denoted as C in ref. 33. In the present study and as in previous work (see, for example ref. 30), we model epitaxial (001) -oriented BFO films by freezing-in some components of the strain tensor. Typically, $18 \times 18 \times 18$ supercells are used to mimic such films, and the internal energy of this H_{eff} is used in Monte-Carlo simulations to predict their finite-temperature properties.

For small compressive strains, the H_{eff} approach indeed predicts a magnetic cycloidal ground state that is similar to the one in the bulk. This cycloid has its propagation direction along $[1\bar{1}0]$, when the polarization lies close to $[111]$. For a critical tensile strain, and in accordance with the measurements and phenomenological

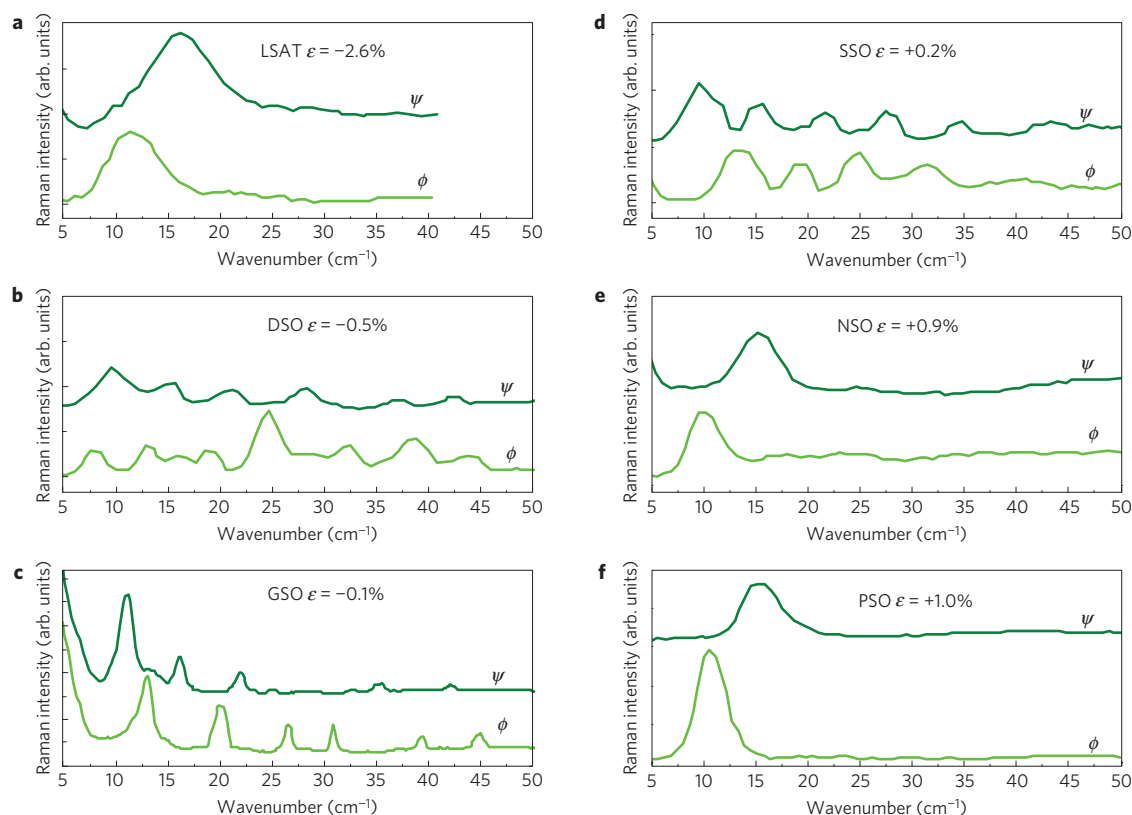


Figure 3 | Low-energy Raman spectra for BFO films grown on various substrates. Measurements with parallel or crossed polarisers probing ϕ and ψ modes are shown in light and dark green, respectively.

work described above, the H_{eff} scheme predicts that this bulk-like cycloid becomes energetically unfavourable with respect to a second type of cycloid for which the propagation direction now lies along the in-plane $[110]$ direction. Also consistent with the present experimental data and Landau–Ginzburg theory, the H_{eff} technique gives a (slightly spin-canted³⁵) antiferromagnetic ground state for a large enough magnitude of compressive or tensile strains. The precise values of the critical strain leading to the transition between the cycloid of the first type and the cycloid of the second type, as well as those at which the transitions between these cycloids and the antiferromagnetic configurations occur, strongly depend on the aforementioned C coefficient. However, the qualitative trend is similar to that found in Landau–Ginzburg calculations.

Having theoretically established the magnetic phase diagram of BFO films, let us return to the Mössbauer data to evaluate the possibility of stabilizing a new cycloidal modulation at moderate tensile strain. In Fig. 1f (BFO on SSO), the orange line is a fit of the spectrum with the type-2 cycloid, which reproduces the data quantitatively better than with the type-1 cycloid (even with a propagation wave vector along $[10\bar{1}]$, see Supplementary Information). This brings strong support to the existence of this previously unidentified spin arrangement, as indeed this sample falls within the strain range for which the type-2 cycloid is predicted to be stable (Fig. 2).

We now turn to the influence of strain on magnetic excitations in BFO. In bulk BFO, the cycloid ordering results in a specific magnonic response³⁶, with two species of magnon modes corresponding to excitations in (ϕ modes) and out (ψ modes) of the cycloidal plane. Raman spectroscopy can be used to probe these excitations, with ϕ and ψ modes being selected in configurations with parallel or crossed polarizers, respectively³⁶. The low energy Raman spectra for our BFO films are shown in Fig. 3. The data can be divided into two sets: just as for bulk BFO, the films on

GSO, DSO and SSO show series of peaks in both measurement configurations; in contrast, the films on LSAT, NSO and PSO show only a single peak for each configuration. For GSO, DSO and SSO, both ϕ and ψ peaks show a roughly linear dependence of their energy on the peak index, as occurs for the bulk³⁶. This confirms the presence of a cycloidal ordering in all these films. We note that the Raman data do not show major differences between samples with type 1 or type 2 cycloids. The spectra for the remaining films (LSAT, NSO and PSO) with a low-energy peak at about $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$, are reminiscent of the predictions³⁷ of Wang *et al.* for pseudo-antiferromagnetic BFO. They calculate a magnon frequency at 7 cm^{-1} , corresponding to the precession of the weak ferromagnetic moment. Here, the difference in energy may be due to magnetic anisotropy. In summary, our Raman data show that strain can completely modify the magnonic response of BFO films, with all high-energy modes being suppressed at high strain.

Now that the influence of strain on the cycloid is well settled, let us take a closer look at the antiferromagnetic state that is stable at high strain, and come back to the CEMS spectra of Fig. 1. Beyond the strain-dependence of the spectral asymmetry, another visible feature is the variation of the relative intensity of the different peaks. In Mössbauer spectroscopy, the relative intensity of the lines in a magnetically-split sextet is indicative of the average orientation of the magnetic moments, see Supplementary Information. The ratio R_{23} between the second (or fifth) and third (or fourth) lines of the magnetic sextet is given by $R_{23} = 4\sin^2\beta/(1 + \cos^2\beta)$. At normal incidence, $R_{23} = 4$ for in-plane spins and $R_{23} = 0$ for perpendicular spins. At high compressive strain (LSAT, STO), R_{23} is close to 4, and thus the Fe spins are in-plane. For PSO, $R_{23} \approx 0.73$, which corresponds to the spins being close to out-of plane. Accordingly, the spectra for the films on LSAT, STO and PSO can be well fitted by models with antiferromagnetic Fe^{3+} spins pointing at an angle β from the normal direction (blue lines in Fig. 1b–d,f).

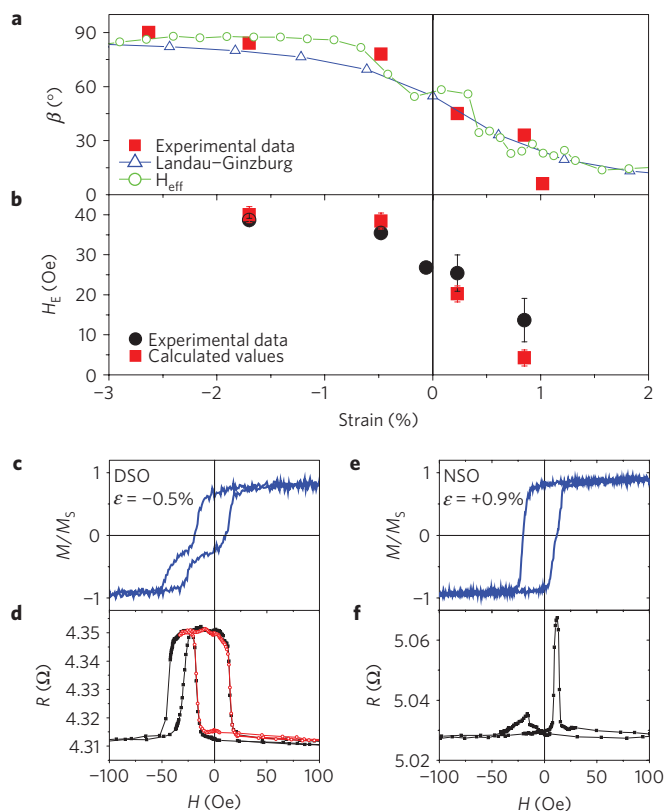


Figure 4 | Influence of strain on the spin angle, exchange bias and GMR.

a, Spin angle β with respect to the film normal as a function of strain.

b, Strain dependence of the exchange field. **c–f**, Magnetic field dependence of the magnetization (**c,e**) and resistance (**d,f**) in Au(6 nm)/Co(4 nm)/Cu(4 nm)/CoFeB(4 nm)/BFO samples grown on DSO (**c,d**) and NSO (**e,f**).

Importantly, both Landau–Ginzburg and H_{eff} calculations also predict moments pointing in-plane at high compressive strain (with the spins pointing along the [110] direction) and out-of-plane at high tensile strain (blue regions in Fig. 2). There is thus excellent agreement between theory and experiments as to the hierarchy of magnetic phases and their response to epitaxial strain.

Intermediate values of R_{23} are observed for the films that have a spatially modulated spin structure, namely on DSO, GSO and SSO. For a purely harmonic cycloid (as is probably the case for BFO on GSO), all directions in the cycloid plane are equivalent. However, if the anharmonicity is large (as probably happens for DSO and SSO), the spins ‘bunch’ along a given direction as they rotate, so that an average β may then be defined. The strain dependence of the spins’ direction deduced from the R_{23} ratio is summarized in Fig. 4a and compared to the trends predicted by Landau–Ginzburg theory and H_{eff} calculations. Again, the agreement is very good and all data confirm that the spins lie in the plane at high compressive strain, progressively rotate as strain decreases towards zero, thus forming a cycloidal spin structure, and are eventually perpendicular to the plane at 1% tensile strain or more.

This systematic variation of the spins’ direction brings about an interesting possibility for the functionalization of BFO films in spintronic devices. In this field, the main implementation of BFO has been as a blocking layer for tuning the magnetization direction of an adjacent soft ferromagnet, such as $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, $\text{Co}_{72}\text{Fe}_8\text{B}_{20}$ or $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (refs 20,21,38,39). When the ferromagnet is deposited in a magnetic field, BFO generally produces an exchange bias⁷, shifting the magnetic hysteresis loop towards negative fields. In a simple model, the exchange field H_E depends on various geometrical and material parameters and may be expressed as^{7,38,40}

$H_E = -(\xi J_{\text{ex}} S_{\text{AF}} S_{\text{FM}})/(\mu_0 M_{\text{FM}} t_{\text{FM}} a L) \sin(\beta)$, where S_{FM} and S_{AF} are the spins of the interfacial atoms in the ferromagnet and the antiferromagnet, M_{FM} and t_{FM} are the magnetization and thickness of the ferromagnet, J_{ex} is the exchange parameter, a is the lattice constant in the antiferromagnet, L the antiferromagnetic domain size (or, equivalently, the linear density of antiferromagnetic domain walls) and ξ a factor of order unity depending on the shape of the domains. For a ferromagnet with planar anisotropy, H_E is thus expected to be a maximum when β is close to 90° , that is, when the spins in both the antiferromagnet and the ferromagnet are parallel. In contrast, if the spins in the antiferromagnet are perpendicular to the plane (β close to 0), H_E should be vanishingly small.

To probe the possibility of tuning the exchange bias by strain in BFO, we have deposited CoFeB/Cu/Co spin valves onto films grown on various substrates and measured their magnetic response and GMR at room temperature. The $M(H)$ data are shown in Fig. 4c,e. For the sample grown on DSO, two magnetic reversals can be clearly identified. One is symmetric, and corresponds to the Co film, whereas the other, shifted towards negative field, corresponds to the CoFeB in contact with BFO. Over the range of about 40 Oe around zero field, the trilayer is in an antiparallel magnetic state. For NSO, on the other hand, the $M(H)$ curve has a more symmetric form, with both magnetic films reversing at rather similar fields. This difference in magnetic behaviour has a strong impact on the GMR, visible from the $R(H)$ data of Fig. 4d,f. The sample on DSO shows a clear GMR response, with a $R(H)$ cycle shifted towards negative fields. The switching fields match well with those found in the magnetic data. As shown by the minor loop (red curve), both antiparallel and parallel states are stable in zero field. In contrast, the NSO sample shows a poorly defined GMR, with low-resistance or peaked antiparallel states, consistent with the similar switching fields of Co and CoFeB.

Similar experiments were carried out for various substrates, and the exchange field was found to show a systematic dependence on epitaxial strain, see Fig. 4b (black symbols). These numbers are compared with values calculated from the expression for H_E given above, using β angles deduced from the Mössbauer spectra, domain sizes L measured by piezoresponse force microscopy (L only varied by about 25% across the strain series) and standard parameters for BFO and CoFeB (ref. 38), see Fig. 4b, red symbols. The good agreement demonstrates that the exchange bias and GMR can be tuned by epitaxial strain in BFO-based heterostructures.

In summary, we have combined CEMS, Raman spectroscopy, Landau–Ginzburg theory and H_{eff} calculations to establish the magnetic phase diagram of strain-engineered BFO films. Whereas high epitaxial strain destroys the bulk-like cycloidal modulation, non-collinear orders are stable at low strain. Furthermore, we predict and experimentally observe a new cycloidal state, with a propagation wave vector along [110]. These findings have profound implications for the implementation of BFO films in magnonic and spintronic devices. Indeed, our Raman data reveal that strain can completely quench high-energy magnon modes, offering exciting possibilities for BFO-based magnonic devices. The progressive reorientation of spins from in-plane to out-of-plane as strain goes from compressive to tensile also provides a handle for tuning exchange interactions with adjacent ferromagnets and spin-valves, whose GMR response can also be quenched at high tensile strain. Perspectives of this work encompass dynamical studies of strain-controlled magnonic and spintronics architectures, using for instance piezoelectric substrates⁴¹, as well as measurements of the giant magnetoelectric response expected to occur across the cycloidal-to-antiferromagnetic phase transition.

Methods

Epitaxial thin films of BFO were grown by pulsed laser deposition using a frequency-tripled Nd-yttrium aluminium garnet laser⁴². The deposition temperature and

pressure were 580 °C and 6×10^{-3} mbar. Targets were 15% enriched in Bi and, for Mossbauer experiments, $\sim 100\%$ enriched in ^{57}Fe . We verified that films containing natural Fe or ^{57}Fe had the same structural parameters and gave the same Raman signature. The single-crystal substrates were purchased from Crystec.

Conversion electron Mössbauer spectra were collected in constant acceleration mode using a He-CH₄ gas-flow proportional counter⁴³. We used a γ -ray beam from a 50 mCi ^{57}Co radioactive source in a Rh matrix, with the incident direction set perpendicular to the sample plane. Special care was taken to ensure proper collimation of the γ -ray beam by means of a lead screen with a 2 mm-diameter hole. Isomer shifts are reported relative to α -Fe at room temperature. The experimental data were least squares fitted to theoretical spectra using the histogram method, assuming Lorentzian emission lines (MOSFIT program).

Raman spectroscopy was carried out in the backscattering geometry using a 647.1 nm laser line. Raman scattering was collected by a triple spectrometer (Jobin Yvon T64000) equipped with a CCD (charge-coupled device). The spot size was about $100 \mu\text{m}^2$ and the penetration depth was less than 100 nm. The ϕ_n and ψ_n modes (the n index labels the modes from their lowest to highest energy) were selectively observed using parallel and crossed polarizations in the (010) plane, respectively.

The phase diagram was constructed using the phenomenological approach by minimizing the free-energy functional comprising the inhomogeneous exchange (exchange stiffness), inhomogeneous magnetoelectric (flexomagnetoelectric⁴⁴), the bulk magnetic anisotropy and strain-induced anisotropy in the thin film (for details see Supplementary Information). The comparison of the total energies corresponding to various phases was carried out in the harmonic approximation for the cycloidal state.

Received 22 November 2012; accepted 12 March 2013;
published online XX Month XXXX

References

- Schlom, D. G. *et al.* Strain tuning of ferroelectric thin films. *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 589–626 (2007).
- Choi, K. J. *et al.* Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films. *Science* **306**, 1005–1009 (2004).
- Haeni, J. H. *et al.* Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. *Nature* **430**, 758–761 (2004).
- Lee, J. H. *et al.* A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling. *Nature* **466**, 954–958 (2010).
- Konishi, Y., Fang, Z., Izumi, M., Manako, T. & Kasai, M. Orbital-state-mediated phase-control of manganites. *J. Phys. Soc. Jpn* **68**, 3790–3793 (1999).
- Marti, X. *et al.* Emergence of ferromagnetism in antiferromagnetic TbMnO₃ by epitaxial strain. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 222505 (2010).
- Nogués, J. *et al.* Exchange bias in nanostructures. *Phys. Rep.* **422**, 65–117 (2005).
- Chappert, C., Fert, A. & Nguyen Van Dau, F. The emergence of spin electronics in data storage. *Nature Mater.* **6**, 813–823 (2007).
- MacDonald, A. H. & Tsui, M. Antiferromagnetic metal spintronics. *Phil. Trans. R. Soc. A* **369**, 3098–3114 (2011).
- Park, B. G. *et al.* A spin-valve-like magnetoresistance of an antiferromagnet-based tunnel junction. *Nature Mater.* **10**, 347–351 (2011).
- Kimel, A. V., Kirilyuk, A., Tsvetkov, A., Pisarev, R. V. & Rasing, T. Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet TmFeO₃. *Nature* **429**, 850–853 (2004).
- Kruglyak, V. V., Demokritov, S. O., Grundler, D. & Magnonics, J. *Phys. D* **43**, 264001 (2010).
- Catalan, G. & Scott, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv. Mater.* **21**, 2463–2485 (2009).
- Eerenstein, W., Mathur, N. D. & Scott, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **442**, 759–765 (2006).
- Seidel, J. *et al.* Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nature Mater.* **8**, 229–234 (2009).
- Crassous, A. *et al.* Nanoscale electrostatic manipulation of magnetic flux quanta in ferroelectric/superconductor BiFeO₃/YBa₂CuO_{7- δ} heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247002 (2011).
- Yang, S. Y. *et al.* Photovoltaic effects in BiFeO₃. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 062909 (2009).
- Allibe, J. *et al.* Optical properties of integrated multiferroic BiFeO₃ thin films for microwave applications. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 182902 (2010).
- Zeches, R. J. *et al.* A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO₃. *Science* **326**, 977–980 (2009).
- Allibe, J. *et al.* Room temperature electrical manipulation of giant magnetoresistance in spin valves exchange-biased with BiFeO₃. *Nano Lett.* **12**, 1141–1145 (2012).
- Dho, J., Qi, X., Kim, H., MacManus-Driscoll, J. L. & Blamire, M. G. Large electric polarization and exchange bias in multiferroic BiFeO₃. *Adv. Mater.* **18**, 1445–1448 (2006).
- Baibich, M. N. *et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475 (1988).

- Rovillain, P. *et al.* Electric-field control of spin waves at room temperature in multiferroic BiFeO₃. *Nature Mater.* **9**, 975–979 (2010).
- Sosnowska, I., Peterlin-Neumaier, T. & Steichele, E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C* **15**, 4835–4846 (1982).
- Bai, F. *et al.* Destruction of spin cycloid in (111)_c-oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032511 (2005).
- Béa, H., Bibes, M., Petit, S., Kreisel, J. & Barthélémy, A. Structural distortion and magnetism of BiFeO₃ epitaxial thin films: A Raman spectroscopy and neutron diffraction study. *Phil. Mag. Lett.* **87**, 165–174 (2007).
- Ke, X. *et al.* Magnetic structure of epitaxial multiferroic BiFeO₃ films with engineered ferroelectric domains. *Phys. Rev. B* **82**, 134448 (2010).
- Infante, I. *et al.* Bridging multiferroic phase transitions by epitaxial strain in BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 057601 (2010).
- Lebeugle, D. *et al.* Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. *Phys. Rev. B* **76**, 024116 (2007).
- Daumont, C. *et al.* Strain dependence of polarization and piezoelectric response in epitaxial BiFeO₃ thin films. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 162202 (2012).
- Ramazanoglu, M. *et al.* Temperature-dependent properties of the magnetic order in single-crystal BiFeO₃. *Phys. Rev. B* **83**, 174434 (2011).
- Sosnowska, I. & Zvezdin, A. K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO₃. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 167–168 (1995).
- Rahmedov, D., Wang, D., Íñiguez, J. & Bellaiche, L. Magnetic cycloid of BiFeO₃ from atomistic simulations. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037207 (2012).
- Katsura, H., Nagaosa, N. & Balatsky, A. V. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- Albrecht, D. *et al.* Ferromagnetism in multiferroic BiFeO₃ films: A first-principles-based study. *Phys. Rev. B* **81**, 140401 (2010).
- Cazayous, M. *et al.* Possible observation of cycloidal electromagnons in BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037601 (2008).
- Wang, D., Weerasinghe, J. & Bellaiche, L. Atomistic molecular dynamic simulations of multiferroics. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067203 (2012).
- Béa, H. *et al.* Mechanisms of exchange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 017204 (2008).
- Martin, L. W. *et al.* Nanoscale control of exchange bias with BiFeO₃ thin films. *Nano Lett.* **8**, 2050–2055 (2008).
- Malozemoff, A. P. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic–antiferromagnetic interfaces. *Phys. Rev. B* **35**, 3679–3682 (1987).
- Biegalski, M. D. *et al.* Strong strain dependence of ferroelectric coercivity in a BiFeO₃ film. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 142902 (2011).
- Bea, H. *et al.* Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072508 (2005).
- Juraszek, J., Zivotsky, O., Chiron, H., Vaudolon, C. & Teillet, J. A setup combining magneto-optical Kerr effect and conversion electron Mössbauer spectrometry for analysis of the near-surface magnetic properties of thin films. *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 043905 (2009).
- Zvezdin, A. K. & Pyatakov, A. P. Flexomagnetoelectric effect in bismuth ferrite. *Phys. Stat. Solidi B* **246**, 1956–1960 (2009).

Acknowledgements

We are very grateful to D. Colson for providing the ^{57}Fe -enriched target and to P. Bonville, M. A. Méasson, Y. Gallais and S. W. Cheong for stimulating discussions. Financial support from the French Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) through projects NOMIOPS and MULTIDOLLS and the Russian Foundation for Basic Research is acknowledged. D.R. and L.B. thank mostly the support of NSF. They also acknowledge DOE, ARO and ONR for discussions with scientists sponsored by these agencies.

Author contributions

M.B., A.B., B.D. and D.S. conceived the study. D.S., C.C., E.J., C.D. and I.C.I. prepared the samples. The samples were characterized by X-ray diffraction (D.S., C.C., B.D. and I.C.I.), atomic force microscopy (D.S., C.C., I.C.I. and S.F.) and piezoelectric force microscopy (I.C.I. and S.F.). A.A., J.J. and J.-M.L.B. performed the Mössbauer spectroscopy measurements and analysed the results. J.L., P.R., C.T., A.S. and M.C. performed the Raman spectroscopy measurements and analysed the results. I.C.I. and M.B. carried out magnetometry and magnetotransport measurements on the samples. A.P.P. and A.K.Z. conducted the Landau–Ginzburg calculations and D.R., S.L., D.W. and L.B. carried out H_{eff} calculations. M.B., J.J., A.P.P., A.K.Z. and D.S. wrote the manuscript. All authors contributed to the manuscript and the interpretation of the data.

Additional information

Supplementary information is available in the [online version of the paper](#). Reprints and permissions information is available online at www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to M.B.

Competing financial interests

The authors declare no competing financial interests.

Lattice and spin excitations in multiferroic h -YMnO₃

C. Toulouse, J. Liu, Y. Gallais, M.-A. Measson, A. Sacuto, and M. Cazayous

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Unités Mixtes de Recherche 7162, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Paris Diderot-Paris 7, 75205 Paris Cedex 13, France

L. Chaix

*Institut Laue Langevin, 6 Rue Jules Horowitz, BP 156, F-38042 Grenoble Cedex 9, France**

V. Simonet and S. de Brion

Institut Néel, Centre National de la Recherche Scientifique et Université Joseph Fourier, BP166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

L. Pinsard-Godart

Laboratoire de Chimie des Solides, URA 446, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Paris-Sud, Orsay, France

F. Willaert, J. B. Brubach, and P. Roy

Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

S. Petit

Laboratoire Léon Brillouin, Centre d'Études Alexandrines, Unités Mixtes de Recherche 12, Centre National de la Recherche Scientifique, CE-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

(Received 10 December 2013; revised manuscript received 28 January 2014; published 19 March 2014)

We used Raman and terahertz spectroscopies to investigate lattice and magnetic excitations and their cross coupling in the hexagonal YMnO₃ multiferroic. Two phonon modes are strongly affected by the magnetic order. Magnon excitations have been identified thanks to comparison with neutron measurements and spin-wave calculations but no electromagnon has been observed. In addition, we evidenced two additional Raman-active peaks. We have compared this observation with the anticrossing between magnon and acoustic-phonon branches measured by neutron. These optical measurements underlie the unusual strong spin-phonon coupling.

DOI: [10.1103/PhysRevB.89.094415](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.094415)

PACS number(s): 75.85.+t, 77.80.B–

I. INTRODUCTION

Multiferroics combine two or more of the properties of (anti)ferromagnetism, ferroelectricity, and ferroelasticity that can be coupled. The coupling between the magnetic and ferroelectric order parameters leads to the magnetoelectric effect and the possibility to control magnetization by an electric field and vice versa [1,2]. These materials are currently the subject of intensive investigations both because of the interesting physics involved and their potential applications in data storage, spintronics, and sensors [3–5]. Among the multiferroic materials, RMnO₃ manganites have attracted a great deal of attention due to the significant coupling between the magnetic and electric order parameters. In orthorhombic manganites the magnetic frustrations lead to spin-lattice coupling induced by the inverse Dzyaloshinski-Moriya interaction [6,7] whereas in hexagonal manganites the ferroelectric and magnetic orders are not induced by the same interaction [8–10]. YMnO₃ is one of the most studied hexagonal manganites due to evidences of the strong interplay between the magnetic and ferroelectric order. The dielectric constant reveals clear anomalies at the Néel temperature (T_N) and the electric moment is enhanced below T_N [11–14]. At the magnetic transition, large atomic displacements have been measured by diffraction techniques,

which reflects a strong magnetoelastic coupling [9]. In addition, the coupling between magnetic and ferroelectric domains has been imaged by optical second-harmonic technique [15]. Various experiments such as thermal conductivity and Raman scattering have shown an unusually strong spin-lattice coupling in this compound [16–18]. More recently, polarized inelastic neutron-scattering measurements have evidenced a hybrid boson mode in YMnO₃ [19,20]. All these measurements illustrate the crucial role played by the strong coupling between lattice, electric, and magnetic degrees of freedom.

In this article, we used Raman and terahertz spectroscopies to shed light on the spin-lattice coupling in the h -YMnO₃ multiferroic. The phonon mode of the apical oxygen atom is affected by the magnetic transition, showing that super-superexchange Mn-Mn interaction is involved in the stabilization of the three-dimensional magnetic structure. The phonon mode associated to the apical yttrium ion is also sensitive to the magnetic order underlying the role of the magnetoelastic coupling between R and Mn ions in the h -RMnO₃ compounds. We provide evidence of a strong coupling between magnon and phonon modes resulting in an anticrossing between the dispersion of the acoustic-phonon modes polarized along the ferroelectric axis and the magnon branches.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

YMnO₃ crystallizes in the hexagonal symmetry ($P6_3cm$) with lattice parameters equal to $a = 6.15$ Å and $c = 11.40$ Å,

*Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France.

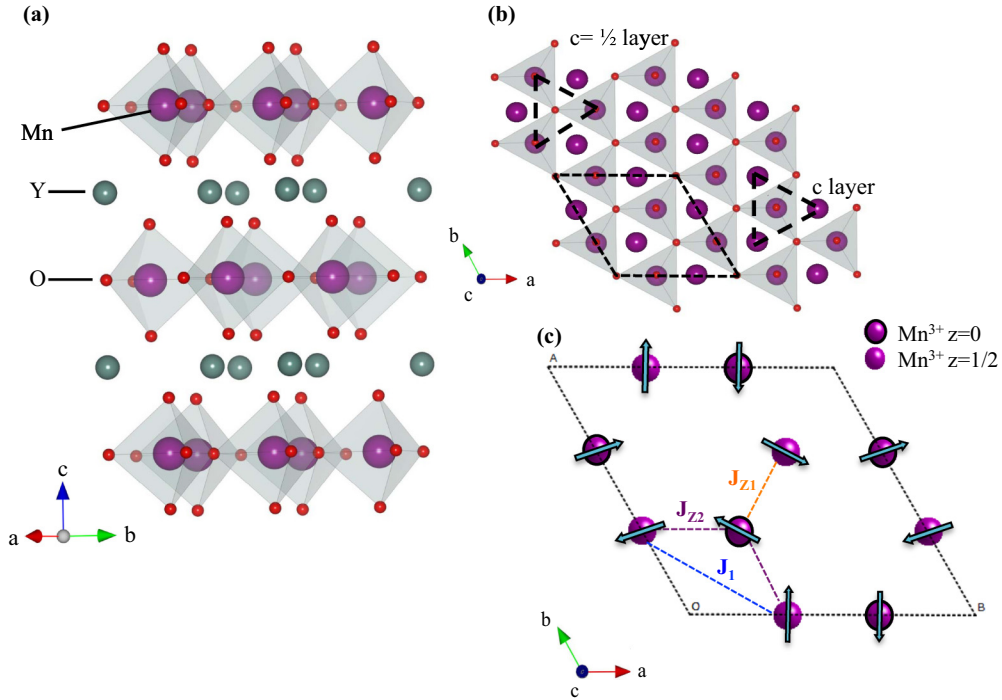


FIG. 1. (Color online) Crystallographic and magnetic structure of hexagonal YMnO_3 in its ferroelectric $P6_3cm$ phase. The hexagonal unit cell is shown with dash lines. (a) and (b) Perspective and top views. (c) Hexagonal unit-cell projection in the a - b plane with only the Mn^{3+} ions. The corresponding Γ_1 magnetic order is also shown.

even if the exact crystalline and magnetic structures are still under debate [21]. This compound is formed by stacked Mn-O and Y-O layers as shown in Fig. 1. The Mn ions are surrounded by three in-plane and two apical oxygen ions and form two stacked triangular lattices. The ferroelectric order appears below $T_C \approx 900$ K resulting from the tilting of the MnO_5 bipyramids with the buckling of the Y-O planes. The polarization is along the c axis. As a result, the oxygen ions move closer to the yttrium atoms giving rise to staggered ferroelectric moments. YMnO_3 becomes antiferromagnetic below the Néel temperature $T_N = 72$ K. The Mn magnetic moments order in 120° arrangements within the Γ_1 irreducible representation as determined by neutron-diffraction measurements [22,23]. Magnetic frustration arises from the competition of the first-neighbor antiferromagnetic interactions J_1 between the Mn^{3+} spins in the triangular lattices (Fig. 1).

YMnO_3 single crystals have been grown using the standard floating-zone technique. Several mm size plaquettes have been used with the c axis either in or perpendicular to the plaquette surface. The crystals have been polished to obtain high surface quality for Raman measurements while a thickness of $600 \mu\text{m}$ has been used for transmission THz measurements.

Raman spectra were recorded in a backscattering geometry with a triple spectrometer Jobin Yvon T64000 coupled to a liquid-nitrogen-cooled CCD detector using the 514 excitation line from a Ar^+-Kr^+ mixed gas laser. The resolution of the excitation mode frequencies is less than 0.5 cm^{-1} . Temperature measurements have been performed using an ARS closed-cycle He cryostat and the magnetic-field measurements have been performed using an Oxford Spectromag split-coil magnet.

THz absorbance spectra were obtained by measuring the transmission at the Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy beamline of Synchrotron SOLEIL [24]. A Bruker IFS125 interferometer equipped with a pulse tube cryostat was used, combined with a Helium pumped bolometer. The $10\text{--}60\text{-cm}^{-1}$ energy range was explored at a resolution of 0.5 cm^{-1} using a $6\text{-}\mu\text{m}$ -thick silicon-mylar multilayered beam-splitter. The absolute absorbances were determined by measuring the transmission through a 2-mm diaphragm as a reference and the sample transmission through that same diaphragm.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Lattice excitations

The group theoretical analysis for the Γ -point phonon modes of hexagonal ($P6_3cm$) YMnO_3 gives 60 phonon modes at the Γ point: $10A_1 + 5A_2 + 10B_1 + 5B_2 + 15E_1 + 15E_2$ and 38 of these modes are Raman active [25]: $\Gamma_{\text{Raman}} = 9A_1 + 14E_1 + 15E_2$. Our measurements have been performed in backscattering configuration with the incident wave vector of the light antiparallel to the scattered wave vector. Pure E_2 modes are obtained using $z(xy)z$ geometry [26] (corresponding to the backscattering configuration along the z axis with polarization of the incident and scattered light along the x axis and the y axis, respectively). The A_1 modes are deduced from parallel polarizations with the $z(xx)z$ configuration giving the $A_1(\text{TO}) + E_2$ modes.

Figure 2 shows the Raman spectra measured on $h\text{-YMnO}_3$ single crystals with $z(xx)z$ and $z(xy)z$ scattering configurations. We have identified seven A_1 modes and nine E_2 modes. The frequencies of the phonon modes at 10 K are reported in Table I and compared to the previous experimental results

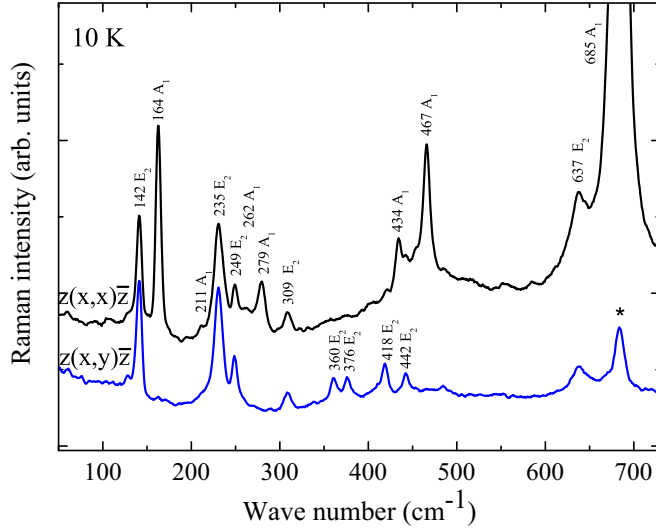


FIG. 2. (Color online) Raman spectra of a YMnO_3 single crystal measured at 10 K using (a) $z(xx)z$ and (b) $z(xy)z$ scattering configurations. The star indicates the phonon mode due to polarization leakage.

on single crystals in addition to the associated atomic displacements [25].

Figures 3(a) and 3(b) show the normalized frequencies and the normalized intensities (over the values at 10 K) of several A_1 and E_2 modes. The phonon frequencies usually tend to soften due to the dilation of the unit cell when temperature increases. Except for the E_2 mode at 309 cm^{-1} , all frequencies are higher at low temperatures. This mode is associated to the relative displacement of the apical oxygen ions along the c direction [25]. It modulates the Mn-O-O-Mn bond and, hence, the super-superexchange Mn-Mn interaction between the adjacent Mn planes. Remember that the dominant magnetic interaction is the Mn-O-Mn antiferromagnetic superexchange

within the planes whereas the Mn-O-O-Mn superexchange between neighboring planes is weaker by two orders of magnitude [14,19]. However, this latter interaction is involved in the stabilization of the three-dimensional magnetic ordering below T_N .

The A_1 mode at 164 cm^{-1} in Fig. 3(a) presents a frequency shift beyond the mean behavior of the other modes with a change of slope around the Néel temperature: a hardening at the magnetic transition followed by a softening at lower temperature. This mode is related to the relative displacement of the apical yttrium ions along the c direction. The measurements of the lattice parameters using high-resolution neutron diffraction have shown that the position of the Y_2 atoms along the z direction drops from 0.230 at 300 K to 0.2297 at 80 K just above T_N [14].

In Fig. 3(b) the intensity of the A_1 mode at 279 cm^{-1} strongly increases above T_N and decreases below in contrast to the intensity of the other modes. This mode is associated to the displacement of Mn ions in the a - b plane along the x axis. It has been already shown that at T_N h - YMnO_3 undergoes an isostructural transition with exceptionally large atomic displacement. In particular, the atomic displacement of the Mn ions is about 0.05 – 0.09 \AA , which is comparable to the values reported for prototype ferroelectric compounds [9]. The Mn ions shift away from the ideal of $x = 1/3$ and the in-plane Mn-Mn superexchange interaction is modified. Moreover the Mn-O bonds are no more equivalent (short one and long one) leading to the strong magnetoelastic coupling observed at T_N . Therefore, the unusual frequency behavior of the A_1 modes around the Néel temperature is a fingerprint of the spin-phonon coupling in the magnetically ordered phase.

B. Magnetic excitations

Magnetic excitations have been probed thanks to Raman as well as THz spectroscopies. Figure 4 presents the measured THz spectra at 6 K for all different orientations of the THz

TABLE I. A_1 and E_2 mode frequencies (cm^{-1}) measured in h - YMnO_3 and description of the atomic displacements.

Mode	This work 10 K	Iliev <i>et al.</i> [25] 300 K	Kim <i>et al.</i> [27] 300 K	Vermette <i>et al.</i> [28] 10 K	Direction of the largest displacement [25]
A_1	164	148		161	$+Z(Y_1), -Z(Y_2)$
	211	190	205	244	Rot x, y (MnO_5)
	262	257		264	$+Z(Y_1, Y_2), -Z(\text{Mn})$
	279	297		307	$X(\text{Mn}), Z(\text{O}_3)$
	434	433	438	434	$+Z(\text{O}_4, \text{O}_3), -Z(\text{Mn})$
	467	459		467	$+X, Y(\text{O}_1, \text{O}_2), -X, Y(\text{Mn})$
	685	681	683	686	$+Z(\text{O}_1), -Z(\text{O}_2)$
E_2	85		83		$X, Y(Y_1, Y_2, \text{Mn})$
			104		$+X, Y(\text{Mn}, \text{O}_4, \text{O}_3), -X, Y(Y_1, Y_2)$
	142	135	137		$+X, Y(Y_1), -X, Y(Y_2)$
		215	220		$+X, Y(\text{O}_2, \text{Mn}), -X, Y(\text{O}_1, \text{O}_3)$
	235			231	$Z(\text{Mn}, \text{O}_2, \text{O}_1)$
	249				$Z(\text{Mn}, \text{O}_1, \text{O}_2)$
	309	302	305		$Z(\text{O}_1, \text{O}_2), +X, Y(\text{O}_4)$
	376			357	$+X, Y(\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4), -X, Y(\text{Mn})$
	418		405		$+X, Y(\text{O}_1, \text{O}_4), -X, Y(\text{O}_2, \text{Mn})$
	442			441	$+X, Y(\text{O}_4), -X, Y(\text{O}_1, \text{Mn})$
	637				$X, Y(\text{O}_3, \text{O}_4)$

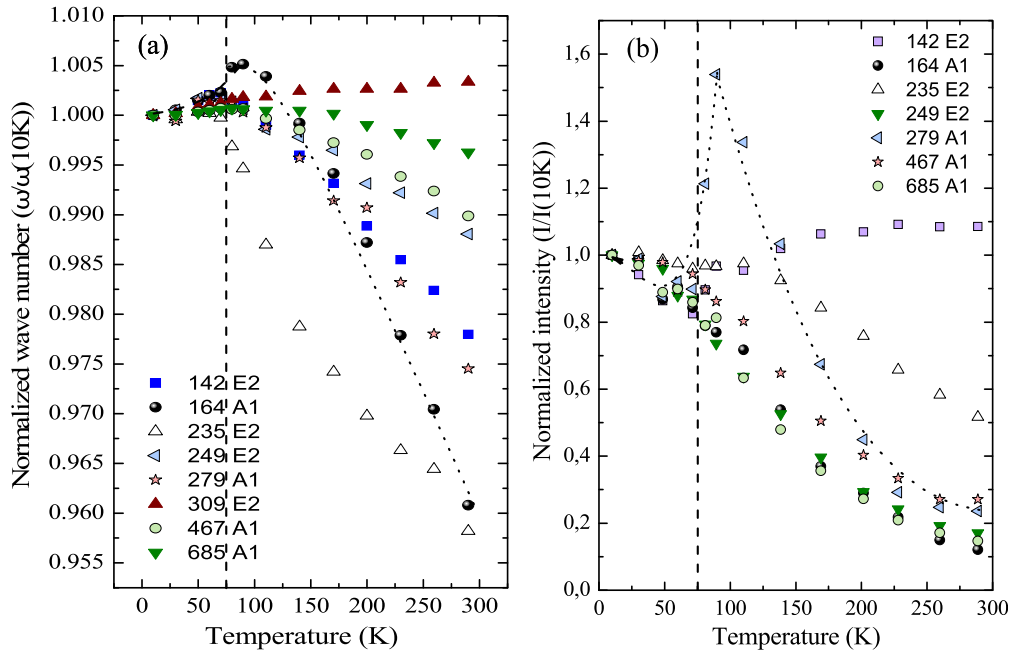


FIG. 3. (Color online) (a) Normalized wave numbers $[\omega(T)/\omega(10K)]$ and (b) normalized intensities $[I(T)/I(10K)]$ of several A_1 and E_2 modes as a function of temperature.

electric and magnetic fields with respect to the crystal c axis. One single excitation (labeled M_2) is clearly observed at 41.5 cm^{-1} whenever the THz magnetic field \mathbf{h} is perpendicular to the c axis, that is to say, for $\mathbf{e} \parallel c$ $\mathbf{h} \perp c$ and $\mathbf{e} \perp c$ $\mathbf{h} \perp c$, while nothing occurs for $\mathbf{e} \perp c$ $\mathbf{h} \parallel c$ (with \mathbf{e} the electric field of the electromagnetic wave). It is therefore a magnetoactive excitation with $\mathbf{h} \perp c$ as already reported in [29]. Its temperature dependence is given in Fig. 5. Increasing the temperature has a dramatic effect on M_2 : this excitation broadens and disappears above 60 K (below T_N), giving a clear indication that M_2 is a magnon associated to the magnetic order.

Figure 6 shows the low-frequency Raman spectra measured on a single crystal at 7 K with two polarization configurations. Five peaks are detected: $M_0 = 7.5 \text{ cm}^{-1}$, $M_1 = 21 \text{ cm}^{-1}$,

$M_2 = 43 \text{ cm}^{-1}$, $P_1 = 30.6 \text{ cm}^{-1}$, and $P_2 = 35.4 \text{ cm}^{-1}$. All these peaks disappear above T_N [Fig. 8(a)] and are therefore connected to the magnetic order. Quite surprisingly, only one excitation, M_2 , is observed both in Raman and THz experiments while the remaining ones are only Raman active. To understand the origin of these different observed excitations and their THz and Raman activity, we now compare our results with those of neutron-diffraction and spin-wave calculations.

Inelastic neutron-scattering measurements and their analysis have been reported previously [19,30,31]. Three different branches are observed for the magnons, which have been modeled using a Heisenberg spin-Hamiltonian with one or two antiferromagnetic interactions in the triangular planes and two interactions from one plane to the other. Planar and easy-axis

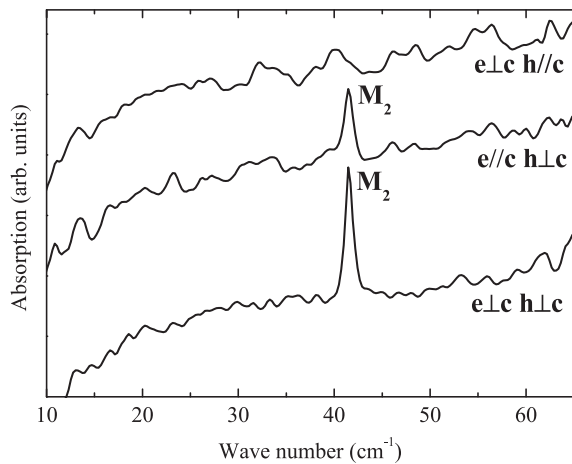


FIG. 4. THz absorption spectra measured at 6 K for the three different orientations of the THz electric and magnetic field as regards the c axis: $\mathbf{e} \perp c$ $\mathbf{h} \parallel c$, $\mathbf{e} \parallel c$ $\mathbf{h} \perp c$, and $\mathbf{e} \perp c$ $\mathbf{h} \perp c$.

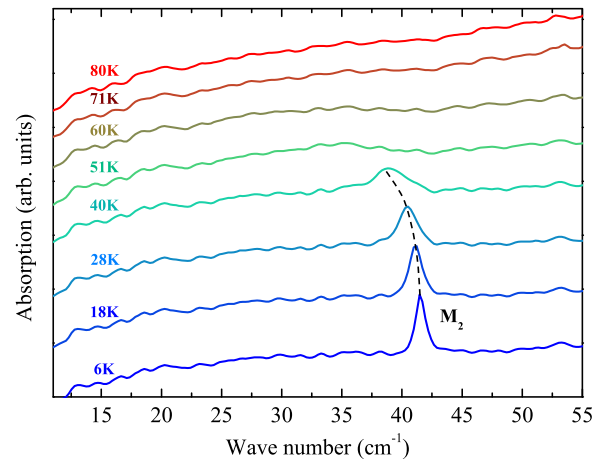


FIG. 5. (Color online) THz spectra measured between 6 and 80 K for the $\mathbf{e} \perp c$ $\mathbf{h} \perp c$ selection rule.

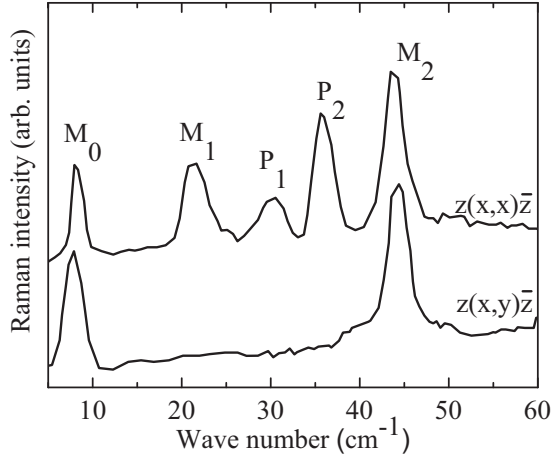


FIG. 6. Raman spectra of low-frequency excitations measured at 7 K in $z(xx)z$ and $z(xy)z$ configurations.

anisotropies have been included. Note that both THz and Raman measurements can probe magnons at the zone center but with different selection rules and spectral weight. Magnetic excitations probed by neutron and THz measurements can be directly compared at the zone center since the interaction mechanism is the same: it is the magnetic interaction (between the magnetic moments in the sample, with the one carried by neutron for the former and with the THz uniform magnetic field for the latter). For Raman measurements, the interaction process is indirect (via spin-orbit coupling), so that the magnons' energy should coincide at the zone center or equivalent point in the reciprocal space, with no simple correspondence regarding their spectral weight. Note also that the optical measurements have a much better energy resolution than those with neutrons. Clearly, the numerous peaks, quite close in energy, observed in the optical spectroscopies, claim for more refined spin-wave calculations. We have calculated the spin-wave dispersion and spectral weight associated to the magnetic order within the Γ_1 irreducible representation in the linear approximation, taking into account the isostructural distortion occurring below T_N [9]. We used the same spin Hamiltonian as described in [19] taking care that the Mn position in the triangular plane is shifted from the ideal $1/3$ position to 0.03423:

$$\mathcal{H} = \sum_{R,i,R',j} J_{R,i,R',j} \vec{S}_{R,i} \cdot \vec{S}_{R',j} + H \vec{S}_{R,i} \cdot \vec{n}_i + D S_{R,i}^z S_{R,i}^z,$$

where $\vec{S}_{R,i}$ denotes the spin at magnetic site i in the cell R , \vec{n}_i is its mean direction unitary vector, $J_{R,i,R',j}$ describes the exchange interactions, and H and D correspond to easy-axis and easy-plane anisotropies, respectively. These parameters are refined using the inelastic neutron-scattering measurements reported in [19,30,31] and, for more precision, our optical measurements (Raman and THz).

The best fit was achieved with the following exchange interactions (see Fig. 1): $J_1 = 2.45$ meV is the average antiferromagnetic interaction in the triangular planes; $J_{z1} - J_{z2} = 0.018$ meV is an effective interaction where J_{z1} and J_{z2} are the antiferromagnetic interplane interactions relative to the two different Mn-Mn interplane distances. As regards

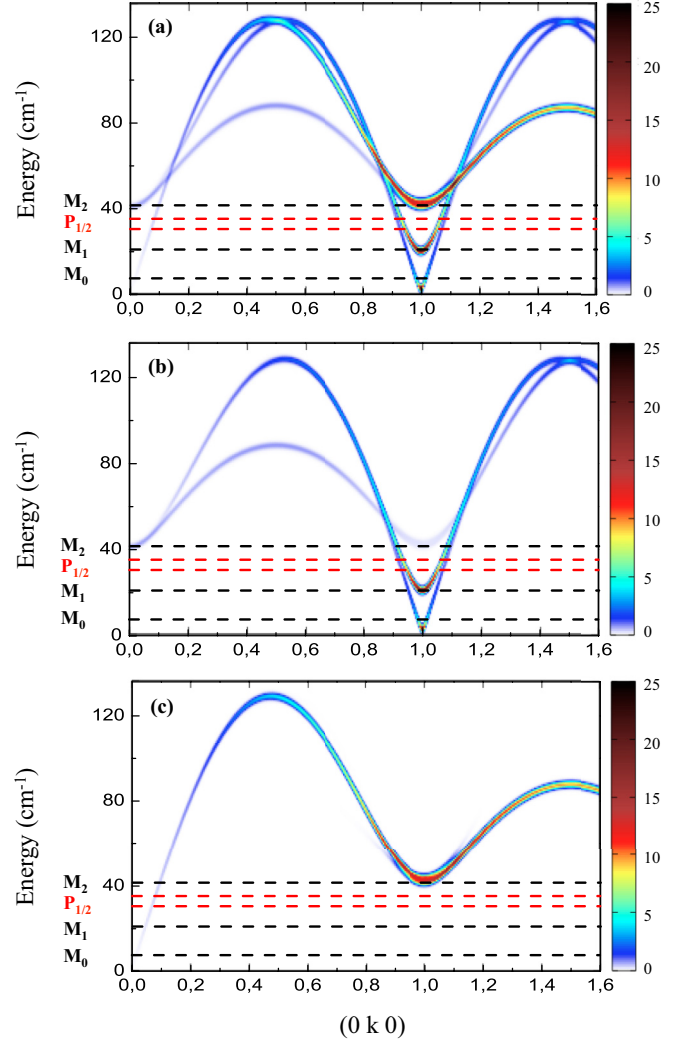


FIG. 7. (Color online) Spectral weight calculated (a) for all spin components, (b) for spin components perpendicular to the c axis, and (c) along the c axis. Excitations observed in Raman and THz measurements are reported on simulations.

the anisotropies, we found $D = 0.48$ meV for the easy-plane anisotropy that pushes the spins perpendicular to the c axis and $H = 0.0008$ meV for the weaker easy-axis anisotropy within the easy plane. The results are plotted in Fig. 7(a) for all the spin components and Figs. 7(b) and 7(c) for spin components perpendicular and parallel to the c axis. Three branches are generated with the following gaps at the zone center (0 0 0) or equivalent point (0 1 0): 2, 21, and 42 cm^{-1} .

Note the exchange of spectral weight when one moves along the (0 k 0) Brillouin-zone direction. For instance, at the zone center (0 0 0), only one excitation with a finite energy around 42 cm^{-1} has no vanishing spectral weight. This is the only excitation observed in THz measurements, (M_2), with the correct selection rule, $\mathbf{h} \perp \mathbf{c}$, for spin components perpendicular to the c axis.

Spectral weight and selection rules being different for Raman spectroscopy, there all the three gaps are evidenced. Notice that the $z(xy)z$ configuration probes the magnon modes of the Mn^{3+} magnetic structure perpendicular to the c axis whereas the magnon modes in and out of the a - b planes are

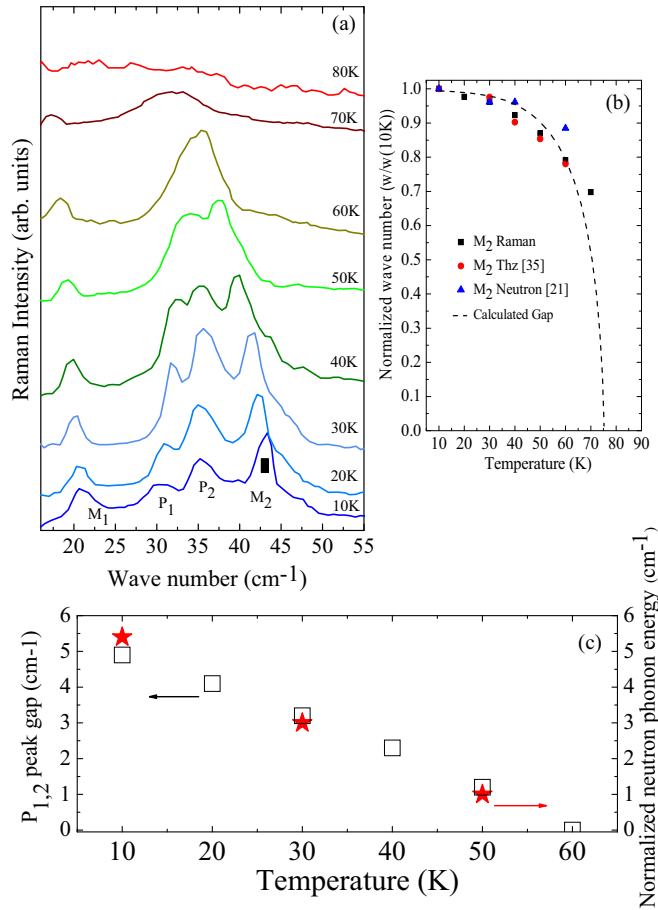


FIG. 8. (Color online) (a) Raman spectra measured between 10 and 80 K in $z(xx)z$ configuration. (b) Temperature dependence of the M_2 peak energy measured by Raman (square), Thz (circle) in [29], and neutron (triangle) in [20] compared to the calculated gap. (c) Temperature dependence of the gap between the $P_{1/2}$ and the normalized phonon mode energy measured by Raman (square) and by neutron (star) at $q = 0.175$ in [19]. The normalization of the phonon mode energy corresponds to the difference between the phonon energy at a given temperature and its value at 200 K.

measured using the $z(xx)z$ configuration. The energies of M_1 and M_2 excitations measured in Raman spectroscopy are in very good agreement with the spin-wave calculations, whereas for M_0 some discrepancy persists.

To compare with more accuracy the Raman and neutron data, the normalized values of the M_2 peak as a function of the temperature are reported in Fig. 8(b) in addition to the associated spin-gap energy measured by neutron scattering [20] and Thz spectroscopy [29] and the calculated energy gap. The temperature evolution of the spin excitation observed by Raman scattering is in good agreement with the behavior of the magnetic moment of the Mn^{3+} ions. The calculated gap energy is given by $E_{\text{gap}} = 2S\sqrt{DJ_1}$. S follows the temperature behavior of the magnetic moment measured in [23].

Within these calculations, we explain the THz and Raman results for M_1 and M_2 . Clearly, there is no spin-wave contribution that can explain P_1 and P_2 . We now turn to possible lattice contribution. Notice that no optical phonon mode is expected under 70 cm^{-1} .

Polarized inelastic neutron-scattering measurements have reported the observation of a hybrid Goldstone mode [20]. This hybridized mode results from the resonant interaction between an acoustic-phonon branch and a magnon, which is quite different from the hybrid modes called electromagnons resulting from the coupling between magnetic and optical phonon excitations. The THz absorption measurements are able to reveal electromagnons at the zone center. Whereas conventional magnetic excitations are excited by the magnetic-field component \mathbf{h} of the THz wave, electromagnons appear as magnetic resonances excited by the THz electric field \mathbf{e} . In Fig. 4, there is no additional peak or modification as a function of the THz electric field and the only peak observed at 42 cm^{-1} is driven by the THz magnetic field as expected for a pure magnetic excitation. From these measurements, it is clear that there is no evidence for electromagnons at the zone center in $h\text{-YMnO}_3$.

We now can come back to the $P_{1,2}$ peaks in the Raman spectra of Fig. 6. Based on our spin-wave calculations, these excitations do not correspond to a one magnon process at the Brillouin-zone center [Fig. 7(a)]. To explain the origin of these peaks, several scenarios can be put forward:

(1) The large phonon paramagnon seen in [29] corresponds in position. The Raman data resolve the $P_{1,2}$ peaks at this position, but they disappear at T_N and we could not then associate them to this phonon-paramagnon excitation. The phonon paramagnon is clearly visible at high temperatures in the far infrared range that have not been explored in our THz study.

(2) They could be associated to a two-magnons excitation with twice the energy of the zone edge (around 16 cm^{-1}). However, there is no branch around 16 cm^{-1} at the zone edges according to our spin-wave calculations.

(3) They might be associated to the anticrossing between acoustic-phonon and magnon dispersion curves. Such anticrossing has been already observed by neutron scattering around 40 and 60 cm^{-1} for the lower and upper branches at the scattering vector $\mathbf{q}_0 \approx 0.185\mathbf{a}^*$ along the c axis below the Néel temperature. These values are not in total agreement with the energy of peaks P_1 at 30.6 cm^{-1} and P_2 at 35.4 cm^{-1} . This discrepancy may come from the fact that the gap is not measured by neutrons and Raman at the same wave-vector and/or that the anticrossing involves different acoustic-phonon and magnon dispersion curves.

More features support this kind of interpretation. The temperature dependence of peaks $P_{1,2}$ is reported in Fig. 8. It is clear that they appear below T_N and are then connected to the magnetic order. In Fig. 8(c), the energy difference between them is compared to the anticrossing gap value measured by neutron measurements [19] as a function of temperature. Both their values and temperature dependencies are similar. Another argument is given by the Raman selection rules. The $P_{1/2}$ peaks appears only in the $z(xx)z$ configuration, i.e., along the c axis, the direction of the observed gap in neutron scattering. These evidences support the interpretation of $P_{1/2}$ peaks as signatures in Raman spectra of the anticrossing between a magnon and an acoustic-phonon branch.

One question remains: how is it possible to observe such a gap by the way of a Raman-scattering process? Raman scattering probes all the dispersion curve of an excitation

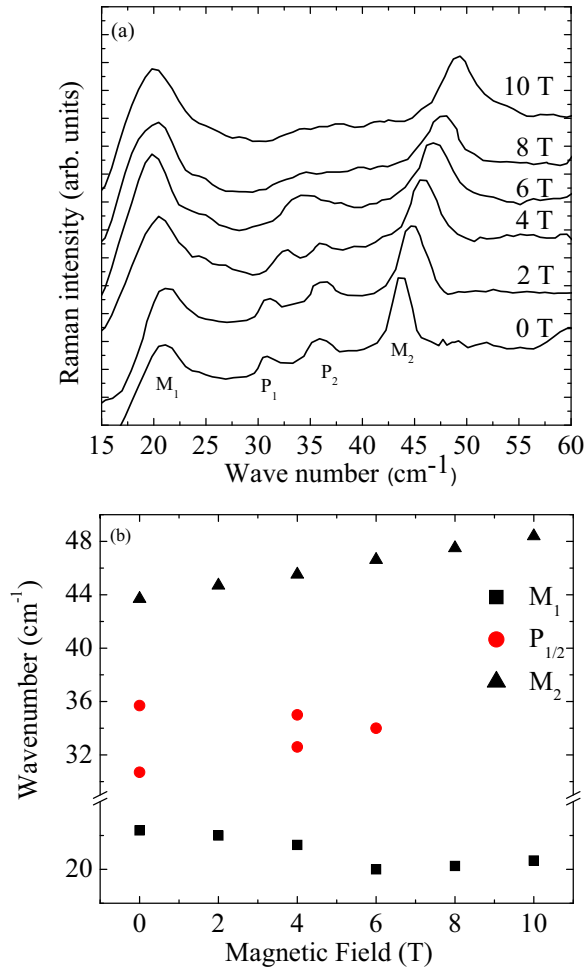


FIG. 9. (Color online) (a) Raman spectra obtained at 10 K in $z(xx)\bar{z}$ configuration using a magnetic field along the c axis. (b) Wave number of M_1 , M_2 , and $P_{1/2}$ excitations as a function of the magnetic field.

through a two scattering process involving twice this excitation with $+q$ and $-q$ wave vectors. Such a process gives rise to a Raman signal with an intensity proportional to the density of state. A flat region in the dispersion curve and the associated strong density of state give a Raman peak that can be measured. This is the case for the two magnon modes of the

Brillouin-zone edge. A gap in a phonon dispersion corresponds also to this criteria. However, in a two scattering process, the Raman peaks are observed at twice the energy of the excitation.

To shed some light on the impact of the magnetic structure on the spin excitations, we have investigated the magnetic phase diagram of h -YMnO₃. The frequencies of the magnetic excitations are reported as a function of the applied magnetic field along the c axis in Fig. 9(b). The frequency of the M_1 excitation is almost constant, whereas the M_2 peak increases in frequency.

No phase transition is detectable when applying a magnetic field up to 10 T. This is in contrast with other hexagonal manganites h -RMnO₃ (R =Ho, Er, Tm, Yb) where a reordering of the magnetic structure has been observed for different values of the applied magnetic field due to the coupling between the Mn³⁺ ions, and the magnetic rare-earth [15] h -YMnO₃ (h -ScMnO₃ or h -LuMnO₃) has a complete $4f$ shell and therefore does not display an antiphase rotation of the Mn³⁺ spins when a magnetic field is applied. Thus, in h -YMnO₃, no magnetic ordering transition is expected with the magnetic field. The $P_{1/2}$ excitations are sensitive to the magnetic field: they merge and widen to disappear above 6 T. This confirms that they have a magnetic origin, at least partially. Further characterization is required to understand fully these new excitations.

IV. CONCLUSION

In summary, the detailed study of the lattice excitations in h -YMnO₃ confirms the strong magnetoelastic coupling in this compound. The pure magnetic excitations observed by Raman and THz spectroscopies are consistent with the neutron calculations and measurements. No evidence for electromagnons has been found in h -YMnO₃. Two unexpected low-frequency excitations have been measured. We compare these excitations with the anticrossing between a magnon and an acoustic-phonon branch. The Raman activation of such excitations needs to be understood but it underlines the strong spin-phonon coupling in this compound.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the French National Research Agency through the DYMMOS project, the General Directorate for Armament. We thank J. Debray for the samples preparation and orientation.

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature (London)* **442**, 759 (2006).
- [2] Y.-H. Chu *et al.*, *Nature Mater.* **7**, 478 (2008).
- [3] F. Yang, M. H. Tang, Z. Ye, Y. C. Zhou, X. J. Zheng, J. X. Tang, J. J. Zhang, and J. He, *J. Appl. Phys.* **102**, 044504 (2007).
- [4] Y. Tokura, *Science* **312**, 1481 (2006).
- [5] V. V. Kruglyak, S. O. Demokritov, and D. Grundler, *J. Phys. D* **43**, 264001 (2010).
- [6] S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
- [7] I. A. Sergienko and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- [8] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, *Nature Mater.* **3**, 164 (2004).
- [9] S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K. H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J. G. Park, *Nature (London)* **451**, 805 (2008).
- [10] A. Pimenov, T. Rudolf, F. Mayr, A. Loidl, A. A. Mukhin, and A. M. Balbashov, *Phys. Rev. B* **74**, 100403 (R) (2006).
- [11] Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **56**, 2623 (1997).
- [12] N. Iwata *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3318 (1998).

- [13] F. Yen, C. R. dela Cruz, B. Lorenz, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, M. M. Gospodinov, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **71**, 180407(R) (2005).
- [14] S. Lee, A. Pirogov, J. H. Han, J.-G. Park, A. Hoshikawa, and T. Kamiyama, *Phys. Rev. B* **71**, 180413 (2005).
- [15] M. Fiebig, Th. Lottermoser, and R. V. Pisarev, *J. Appl. Phys.* **93**, 8194 (2003).
- [16] C. dela Cruz, F. Yen, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, M. M. Gospodinov, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **71**, 060407(R) (2005).
- [17] P. A. Sharma, J. S. Ahn, N. Hur, S. Park, S. B. Kim, S. Lee, J. G. Park, S. Guha, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177202 (2004).
- [18] P. Litvinschuk *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 809 (2004).
- [19] S. Petit, F. Moussa, M. Hennion, S. Pailhes, L. Pinsard-Gaudart, and A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 266604 (2007).
- [20] S. Pailhès, X. Fabreges, L. P. Regnault, L. Pinsard-Godart, I. Mirebeau, F. Moussa, M. Hennion, and S. Petit, *Phys. Rev. B* **79**, 134409 (2009).
- [21] K. Singh, M. B. Lepetit, C. Simon, N. Bellido, S. Pailhes, J. Varignon, and A. De Muer, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 416002 (2013).
- [22] X. Fabrèges, S. Petit, I. Mirebeau, S. Pailhes, L. Pinsard, A. Forget, M. T. Fernandez-Diaz, and F. Porcher, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 067204 (2009).
- [23] X. Fabrèges, Ph.D. thesis, Université Paris-Sud 11, Paris, France, 2010.
- [24] P. Roy, M. Rouzières, Z. Qi, and O. Chubar, *Infrared Physics and Technology* **49**, 139 (2006).
- [25] M. N. Iliev, H. G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **56**, 2488 (1997).
- [26] S. P. S. Porto, J. A. Giordmaine, and T. C. Damen, *Phys. Rev.* **147**, 608 (1966).
- [27] S. H. Kim *et al.*, *Cryst. Res. Technol.* **35**, 19 (2000).
- [28] J. Vermette, S. Jandl, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, A. Balbashov, M. M. Gospodinov, and L. Pinsard-Gaudart, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 356002 (2010).
- [29] C. Kadlec, V. Goian, K. Z. Rushchanskii, P. Kužel, M. Ležaić, K. Kohn, R. V. Pisarev, and S. Kamba, *Phys. Rev. B* **84**, 174120 (2011).
- [30] T. J. Sato, S.-H. Lee, T. Katsufuji, M. Masaki, S. Park, J. R. D. Copley, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **68**, 014432 (2003).
- [31] J. Park, J.-G. Park, G. S. Jeon, G. S. Jeon, H.-Y. Choi, C. Lee, W. Jo, R. Bewley, K. A. McEwen, and T. G. Perring, *Phys. Rev. B* **68**, 104426 (2003).

Phonons in the multiferroic langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: Evidence for symmetry breaking

C. Toulouse and M. Cazayous

*Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques UMR 7162 CNRS, Université Paris Diderot-Paris 7, 75205 Paris Cédex 13, France*S. de Brion,^{*} F. Levy-Bertrand, H. Barkaoui, and P. Lejay
Université Grenoble Alpes, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France
*and CNRS, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France*L. Chaix[†] and M. B. Lepetit
CNRS, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France;
Université Grenoble Alpes, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France;
and Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble, France

J. B. Brubach and P. Roy

Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cédex, France

(Received 2 June 2015; published 10 September 2015)

The chiral langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ is a multiferroic compound. While its magnetic order below $T_N = 27$ K is now well characterized, its polar order is still controversial. We thus looked at the phonon spectrum and its temperature dependence to unravel possible crystal symmetry breaking. We combine optical measurements (both infrared and Raman spectroscopy) with *ab initio* calculations and show that the signatures of a polar state are clearly present in the phonon spectrum even at room temperature. An additional symmetry lowering occurs below 120 K as seen from the emergence of softer phonon modes in the terahertz range. These results confirm the multiferroic nature of this langasite and open new routes to understand the origin of the polar state.

DOI: [10.1103/PhysRevB.92.104302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.104302)

PACS number(s): 75.85.+t, 78.30.-j, 78.20.Bh

I. INTRODUCTION

The Fe langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ is a fascinating material owing to its original chiral and magnetic properties [1–3]. Recently, its terahertz (THz) spectrum revealed a new kind of electromagnetic excitations, exhibiting all the characters of an optical phonon, plus the ability to be excited by the magnetic field of a THz wave [4]. A model involving a helical polarization has been proposed, in which the symmetry of the crystallographic structure ($P321$) is reduced. Two transition temperatures are then expected: the first one involving the magnetic order is clearly observed at $T_N = 27$ K, the second one involving the establishment of a static polarization and therefore the loss of crystallographic symmetry remains controversial. While the THz magnetoelectric excitation appears below $T_P = 120$ K, no structural transition has been reported so far. Moreover, the compound has been shown to sustain a weak static electric polarization below T_N , but studies differ concerning the direction of this polarization [6–8]. To unravel possible symmetry breaking in this langasite compound, we probed potential structural changes by looking at the phonon spectrum using infrared and Raman spectroscopies. We also confronted our experimental results with first-principles calculations.

$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystallizes in the $P321$ space group [9]. The magnetic Fe^{3+} ions form a lattice of triangles arranged

in a triangular network stacked along the **c** axis (see Fig. 1). This space group is nonpolar and contains one threefold axis, the **c** axis, as well as three twofold axes, in the **ab** plane perpendicular to the **c** axis. A static polarization in the **ab** plane is present only if a symmetry breaking occurs, most probably from $P321$ to $C2$, with the loss of the threefold axis. On the other hand, a static polarization along the **c** axis is not allowed for $C2$ but possible for $P3$, the other subgroup of $P321$ where the threefold axis is preserved and no twofold axis remains. Finally, in the lowest symmetry, $P1$, a static polarization in the **ab** plane as well as along the **c** axis is allowed. Optical measurements should be particularly well suited to probe such a symmetry breaking. For $P321$ symmetry, the 66 optical modes, expected for this compound with 23 atoms per unit cell, consist in 22 E modes that are doubly degenerated, 10 A_1 modes, and 12 A_2 modes. Infrared (IR) spectroscopy can probe E and A_2 modes, while Raman spectroscopy can probe E and A_1 modes. In $C2$ symmetry as well as in $P3$ and $P1$ symmetries, all 66 modes are no longer degenerated and are all IR and Raman active.

II. LATTICE EXCITATIONS: PHONON MODES**A. Infrared measurements**

Infrared measurements were performed using two kind of experimental setup. Temperature resolved data were recorded from 50 cm^{-1} up to 700 cm^{-1} on a powdered sample, using the synchrotron radiation on the AILES beamline at SOLEIL, combined with an IFS 125 spectrometer and a helium cooled bolometer. The sample temperature was scanned from 8 to 300 K. Spectra were obtained in the transmission configuration

^{*}sophie.debrion@neel.cnrs.fr[†]Present address: Stanford Institute for Materials and Energy Sciences, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, California 94025, USA.

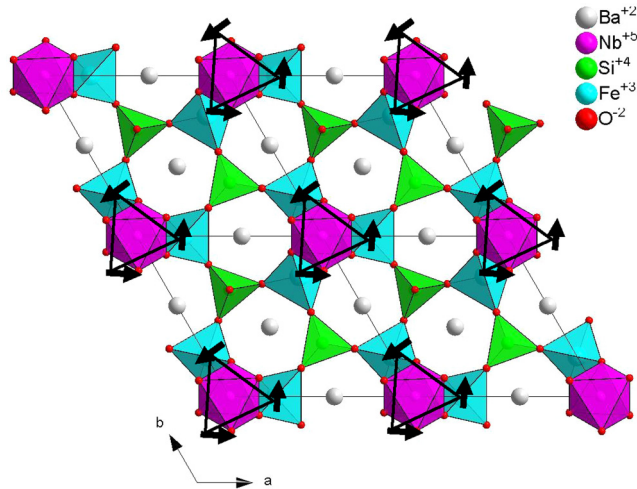


FIG. 1. (Color online) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystallographic structure and magnetic order projected along the c axis. a and b axes are twofold axes, while c axis is the threefold axis.

with a resolution of 1 cm^{-1} . The powdered sample was staked between two polymer films stretched on a copper disk with a 4-mm diameter hole. An identical copper disk with a polymer film was measured at room temperature and used as a reference to determine the absolute transmission T . We present here absorbance data, i.e., $\text{Abs} = -\ln T$. Single-crystal measurements were recorded at room temperature with a vertex 70v spectrometer in a reflection configuration within 10° from the normal incidence. The reflectivity was measured in two spectral ranges: in the far infrared range, $50\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ at 1 cm^{-1} resolution—we used a mercury lamp and a silicon beamsplitter combined with a helium cooled bolometer. In the mid infrared range, $560\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ at 2 cm^{-1} resolution—we used a globar lamp and a KBr beamsplitter combined with a nitrogen cooled MCT detector. A gold mirror was used as a reference to determine the absolute reflection. Two different plaquettes were measured, with the c axis perpendicular to the plaquette plane (Z configuration) or within the plane (Y configuration). Phonon modes with E symmetry are expected in both Z and Y configurations, while A_2 symmetry modes should be visible in the Y configuration only.

The infrared spectra from 50 cm^{-1} up to 700 cm^{-1} are presented in Fig. 2 for the powder spectra recorded at different temperatures at SOLEIL as well as for the single-crystal spectra at room temperature recorded on the Vertex spectrometer up to 1200 cm^{-1} . Many phonon modes are visible extending from 70 cm^{-1} up to 1000 cm^{-1} . The room-temperature data from both sets of measurements are consistent. The vertex data allow us to identify some A_2 and E modes, while the synchrotron data give us the temperature dependence of the whole phonon spectra below 700 cm^{-1} with a high sensitivity. We identified a total of 30 modes among the 34 expected in $P321$ symmetry. A close inspection on the powder spectra reveals that, the total number of observed modes, which is thirty, remains constant in the whole temperature range, which extends from well below the magnetic ordering temperature (27 K) to well above the supposed helical polarization temperature (120 K). Clearly, no signature of symmetry breaking as a function of temperature

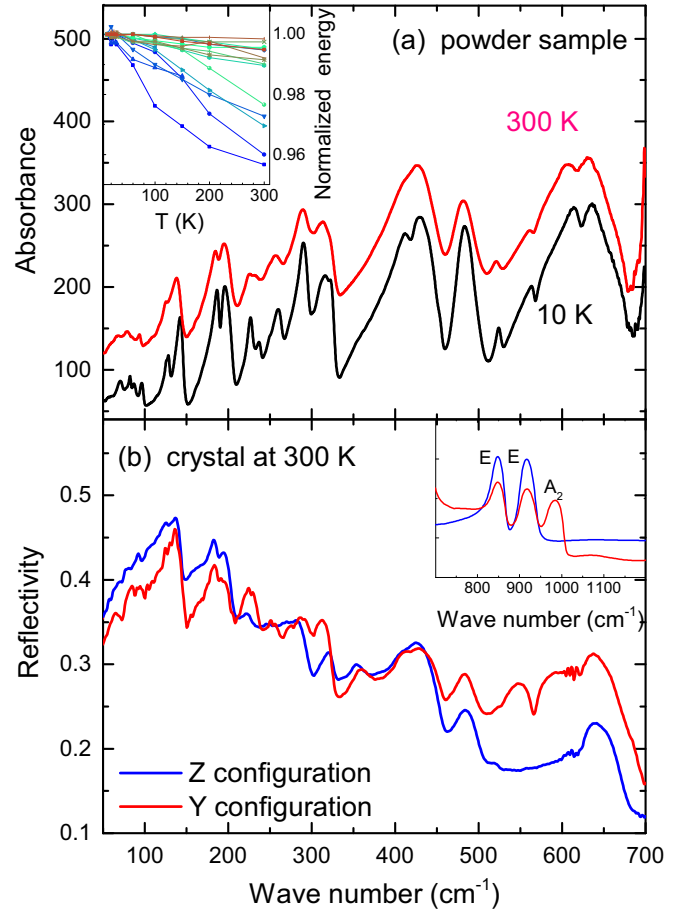


FIG. 2. (Color online) (a) Infrared absorbance at 13 K (below T_N) and 300 K (above T_P) obtained on a powder sample in the energy range 50 to 700 cm^{-1} on the AILES beamline at SOLEIL. (Insert) Temperature dependence of phonon energy normalized at 13 K. (b) Infrared reflectivity at 300 K obtained on two single crystals (Y and Z configurations) in the energy range 50 to 700 cm^{-1} as well as 700 to 1200 cm^{-1} (insert).

is evidenced here. To further confirm the $P321$ symmetry through the whole temperature range, Raman measurements were performed.

B. Raman measurements

Those measurements were performed on the single-crystal samples used for reflectivity measurements (Y and Z configurations). Spectra were recorded in a backscattering geometry with a triple spectrometer, Jobin Yvon T64000, coupled to a liquid-nitrogen-cooled CCD detector using a Torus 532 solid laser emitting at 532 nm . The high rejection rate of the spectrometer allows to detect low-energy excitations down to 5 cm^{-1} . Measurements between 7 and 300 K have been performed using an ARS closed-cycle He cryostat.

Measurements under various polarizations for the incident and scattered light allow to distinguish between E and A_1 modes (see Fig. 3 for the results at 15 K). Namely, we expect 54 Raman active phonon modes: $44 E (22 E_x \oplus 22 E_y) \oplus 10 A_1$. Calculated selection rules using the Bilbao Crystallographic Server Raman tensors appear in Table I for the different

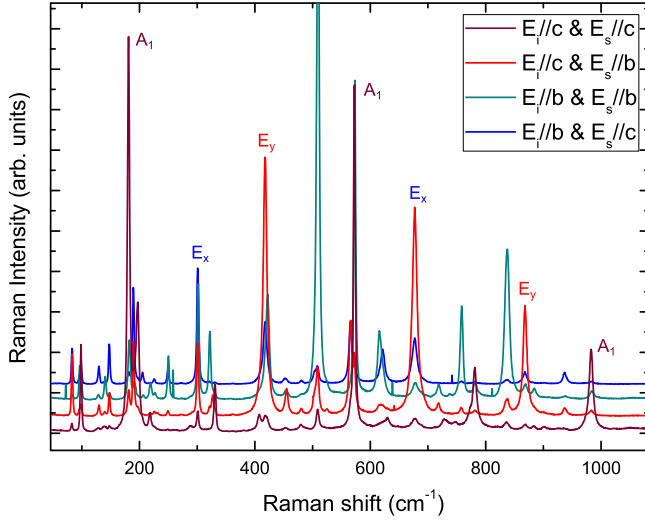


FIG. 3. (Color online) Raman spectra at 15 K obtained from a single crystal (Y configuration) in the energy range 50 to 1100 cm^{-1} with different polarization configurations. E_i and E_s correspond to the electric field of the incident and scattered light, respectively.

polarization configurations for the two samples (in the Y and Z configurations). These selection rules allowed to assign the symmetries of the 44 phonon modes observed between 90 and 1000 cm^{-1} : the 10 predicted A_1 modes and 34 E modes.

The assignment of Raman active phonons is summarized in Table II together with the infrared modes. Most of the E modes are observed in both sets of measurements as expected, although more modes are evidenced in Raman spectroscopy.

The temperature dependence of the Raman spectrum has been studied from 10 K up to room temperature. Typical spectra recorded at 10 K (below T_N) and 280 K (above T_P) are presented in Fig. 4. As observed for the infrared measurements, the number of Raman modes remains unchanged with temperature changes. Figure 5(a) shows the energy of the most intense modes normalized by their value at 10 K. Most of them exhibit a hardening around 30 K, indicating a sensitivity to the magnetic transition ($T_N = 27$ K). An additional evolution is clearly visible: several modes present an unusual softening starting at 150 K, followed by a hardening around 120 K. This is particularly evident for modes at 99 and 181 cm^{-1} . To complete this observation, we have reported in Fig 5(b) the change in the spectral width of these excitations (using a Lorentzian fit) relative to their values at 10 K. As expected, most of the phononic peaks are thinner at low temperature indicating a longer life time, except for the mode at 321 cm^{-1}

TABLE I. $P321$ Raman selections rules for the Y configuration crystal.

Polarization configuration	Porto Notation	Selected symmetries
$E_i b, E_s b$	$X^*(YY)\bar{X}^*$	$A_1 + E_x + E_y$
$E_i b, E_s c$	$X^*(YZ)\bar{X}^*$	E_x
$E_i c, E_s b$	$X^*(ZY)\bar{X}^*$	$E_x + E_y$
$E_i c, E_s c$	$X^*(ZZ)\bar{X}^*$	A_1

TABLE II. Measured and calculated phonon modes in the $P321$ space group. Frequencies are in cm^{-1} .

Raman		IR		Calc. SG: $P321$	
Freq	Irrep	Freq	Irrep	Irrep	Freq
.	.	71	.	A_2	71
83	E	82	.	E	81
.	.	87	.	A_2	84
96	E	96	.	E	92
99	A_1	.	.	A_1	96
.	No assignment	.	.	E	99
.	.	126	.	A_2	125
129	E	128	.	E	127
.	.	142	.	A_2	140
140	E	.	.	E	141
190	E	189	.	E	181
181	A_1	.	.	A_1	183
197	A_1	.	.	A_1	193
206	E	196	.	E	196
.	.	236	.	A_2	222
218	A_1	.	.	A_1	224
226	E	227	.	E	230
250	E	250	.	E	251
.	.	260	.	E	252
273	E	.	.	A_2	280
weak	.	290	.	E	289
301	E	301	.	E	301
321	E	322	.	E	322
331	A_1	.	.	A_1	335
408	E	weak	.	E	392
418	E	411	.	E	408
454	E	weak	E	E	440
480	E	484	E	E	465
.	.	430	.	A_2	472
503	E	.	.	A_1	491
.	.	546	A_2	A_2	516
525	E	524	E	E	520
.	.	598	A_2	A_2	559
566	E	565	.	E	563
573	A_1	.	.	A_1	565
615	E	608	E	E	599
622	E	.	.	E	625
781	A_1	.	.	A_1	789
836	E	847	E	E	831
868	E	.	.	A_2	870
884	E	.	.	A_1	878
.	.	917	E	E	904
.	.	983	A_2	A_2	968
983	A_1	.	.	A_1	981

Nonassigned modes within $P321$ calc.

Raman		IR	
Freq	Irrep	Freq	Irrep
148	E	weak	.
.	.	316	.
362	E	.	.
422	E	.	.
509	E	.	.
677	E	.	.
630	A_1	.	.
.	.	640	E
677	E	.	.
718	E	.	.
758	E	.	.
772	.	.	.
937	E	.	.

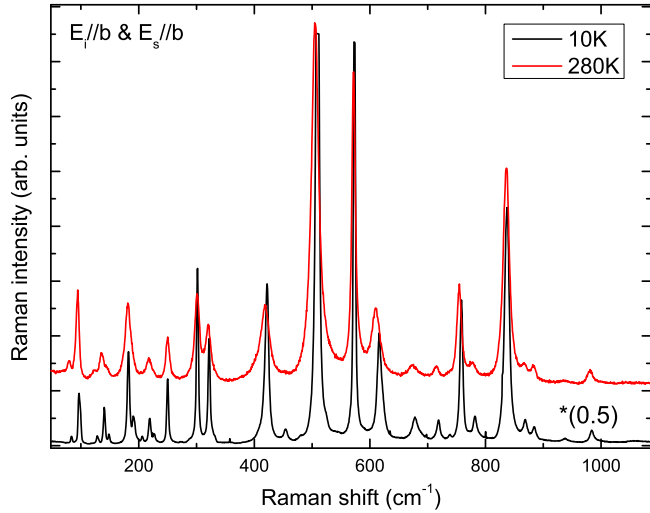


FIG. 4. (Color online) Raman spectra at 10 K (below T_N) and 280 K (above T_P) obtained on a single crystal (Y configuration) in the energy range 50 to 1100 cm^{-1} .

exhibiting an increase of spectral width around 130 K. The combination of both observations suggests that the compound may undergo a structural transition around 130 K, at T_P , when the magnetoelectric excitation has been observed. Let us now compare our experimental data with the calculated phonon modes.

III. FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS

We used density functional theory (DFT) with the B3LYP [10] hybrid functional to optimize the geometry and compute the phonon spectrum in the $P321$ space group. Hybrid functionals are known to better treat correlated systems (such as the present case), since the exact exchange part mostly corrects the self interaction problem and the gap underestimation (known to affect LDA and GGA calculations). The calculation was done with the CRYSTAL [11] code, using a basis set of $3\zeta + p$ quality for the Fe, O, and Si atoms, and a small core pseudo-potential and the associated basis set for the Nb and Ba ions [12]. The optimized geometries for all studied space groups compare in a similar way with the experimental data of reference [1] with the maximum displacement of 0.03 located on the oxygen atoms at position O3. The average displacement is less than 0.005 and the degree of lattice distortion is 0.008.

The computed phonons spectrum is reported in Table II with the experimental assignments in the $P321$ space group. Among the 66 calculated modes, only one cannot be assigned (99 cm^{-1}). The agreement between optical measurements and calculation seems therefore reasonable since, except for some of the A2 modes for which the difference between the computed and experimental frequencies are somewhat larger than usually for DFT calculations ($\sim 30\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$), all other modes agree within 10 cm^{-1} with the experimental ones. There are, however, additional nonassigned Raman modes (see Table II) in addition to the weak modes that may arise from impurities or sample misalignment. Further on, for four observed modes at 273, 503, 868, and 884 cm^{-1} (bold face in Table II), the wrong symmetry is predicted, namely, these modes are of

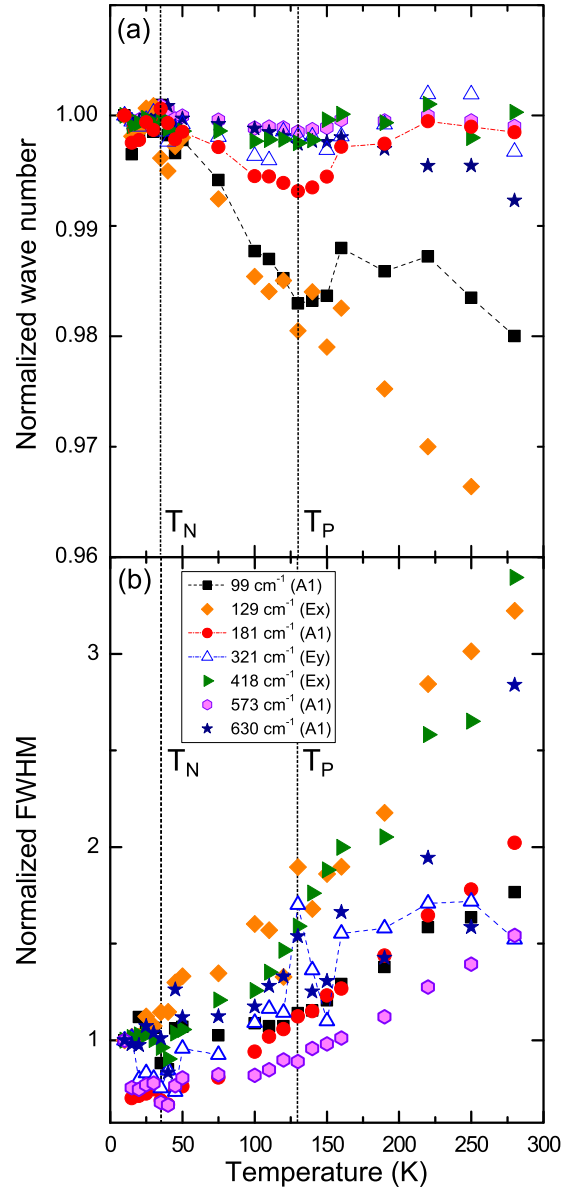


FIG. 5. (Color online) Temperature dependence of the phonon energy (a) and spectral width (b), both normalized by their value at 10 K.

E symmetry according to Raman spectroscopy, while in this energy range only A1 or A2 modes are computed: an A2 mode at 280 cm^{-1} , an A1 mode at 491 cm^{-1} , an A2 mode at 870 cm^{-1} , and an A1 mode at 877 cm^{-1} .

On this basis, it seems clear that the $P321$ space group must be revisited. A close examination at the nonassigned experimental modes reveals that most of them are very close to an E assigned one. In fact, in the $P321$ space group, E_x and E_y should be identical and we should only see $10 + 22 = 32$ different frequencies in Raman scattering and not 44 as observed. Such a splitting of the doubly degenerated E modes prompts us to abandon the threefold axis as a symmetry element. Under this condition, the space group should be lowered from $P321$ to its $C2$ subgroup. The irreducible representation correspondence between the two groups are as

TABLE III. Calculated (within the C2 and P1 space groups) and measured (IR and Raman) phonons modes. Frequencies are in cm^{-1} .

Raman Freq	IR Freq	Calc. SG: C2	
		Irrep	Freq
		B	− 137
		B	− 17
	71	B	76
83	82	A	81
	87	A	93
99		A	96
96	96	{A	97
		{B	110
		B	116
	126	A	124
129	128	B	124
	142	B	137
140		A	139
148	weak	B	145
		B	174
181		{A	179
		{A	180
190	189	{B	191
		{A	191
197	196	A	194
206		B	201
218/222		A	223
226	227	A	228
	236	B	230
		{B	248
250	250	{A	249
		{B	250
	260	B	259
273		B	280
	290	{A	288
		{B	290
301	301	A	300
	316	B	316
321	322	A	320
331		A	333
362		B	379
	No assignation	A	391
408	411	B	402
418		A	406
422		B	419
	430	A	438
454		B	450
	No assignation	A	465
	No assignation	B	469
480		B	473
	484	A	488
503		B	515
509		A	517
525	524	B	519
	546	B	556
573		A	561
566	565	{A	562
		{B	563
	598	B	591
615	608	A	594
622		B	621

TABLE III. (*Continued.*)

Raman Freq	IR Freq	Calc. SG: C2	
		Irrep	Freq
630		A	623
781		A	788
836		A	831
	847	B	841
868		B	868
884		A	876
	917	{A	905
		{B	906
937		B	965
983	983	A	978

Raman Freq	IR Freq	Calc. SG: P1	
		Irrep	Freq
	71	A	74
		{A	82
83		{A	83
		{A	84
	87	{A	93
		{A	94
	96	{A	96
96		{A	97
99		A	98
	126	A	124
129	128	{A	124
		{A	124
140		A	139
	142	A	140
148	weak	A	142
		{A	179
181		{A	180
		{A	181
190	189	A	192
197	196	A	194
206		A	196
218		A	222
222		A	223
226	227	A	229
	236	A	230
	250	{A	249
		{A	250
	260	A	250
273		A	279
	290	{A	288
weak		{A	288
		{A	299
301	301	{A	301
	316	A	319
321	322	A	320
331		A	333
		{A	392
362		{A	393
408	411	A	407
418		A	408
422		A	439
	430	A	440

TABLE III. (*Continued.*)

Raman Freq	IR Freq	Calc. SG: P1	
		Irrep	Freq
454		{ A	465
		{ A	466
480		A	473
	484	A	489
503		A	512
509		A	517
525	524	A	517
	546	A	557
566	565	{ A	560
		{ A	561
573		A	563
	598	A	595
615	608	A	597
622		A	623
630		A	625
781		A	789
836		A	832
	847	A	832
868		A	868
884		A	875
	917	{ A	905
		{ A	905
937		A	963
983	983	A	978

Nonassigned modes within C2 and P1 calcul.	
Raman freq.	IR freq.
.	640
677	.
718	.
758	.
772	.

such

$$\begin{aligned}
 P321 \quad C2 \\
 A_1 &\rightarrow A, \\
 A_2 &\rightarrow B, \\
 E &\rightarrow A + B.
 \end{aligned}$$

Table IIIa reports the phonon modes computed within the C_2 group and their experimental assignment. Note that, within this group, there are two negative phonon frequencies in the B irreducible representation indicating that this group is unstable and the C_2 symmetry should also be revisited, at least in the low-temperature phase. There are still four computed modes unassigned and a few experimental modes that do not correspond to any calculated frequency (Table IIIc). We thus computed again the phonon spectrum within the P_1 space group (reported in Table IIIb). As expected, all calculated phonon modes are now found stable. In addition, all computed modes can easily be assigned to experimental ones with a good accuracy. Indeed, the average error between computed and measured frequencies is within 6.1 cm^{-1} . One

should, however, note that the few experimental modes in the $640\text{--}770 \text{ cm}^{-1}$ range remain unassigned (see Table IIIc).

A few conclusions can be drawn at this point. First, the $P321$ space group usually assumed in the literature for this system is not the correct group for the $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ langasite. Indeed, the C_3 rotation around the c axis is broken, even at room temperature—thus allowing a static polarization in the \mathbf{ab} plane to take place—but the in-plane C_2 rotation axis is also expected to be lost, allowing also for a polarization along the c direction. Even when lowering the symmetry, the calculations could not account for the phonons in the whole frequency range. Since all the other phonon modes are reproduced with a very good accuracy, it is unlikely for the computational technique to be at fault. One should thus look for other reasons. Crystalline phase impurities may be invoked to explain the extra experimental modes, however, some of the excitations observed in Raman spectroscopy within the $640\text{--}770 \text{ cm}^{-1}$ range are very intense. In addition, the 677 and 772 cm^{-1} modes have previously been measured on a different sample by another group [13]. It is therefore unlikely that impurities could explain the experiment-theory discrepancies. The only remaining possibility is that both the initial point group and the unit cell are incorrect.

At this point, one should remember that the magnetic unit cell corresponds to a $c' = 7c$ supercell. We therefore computed the phonon modes in a double ($2c$) and a triple ($3c$) cell along the c direction within the $P321$ space group. Unfortunately, the size of these calculations does not allow to go up to a $7c$ unit cell or $P1$ space group. Nevertheless, these calculations clearly show that even in a double or a triple unit cell, we still do not find phonon modes in the $640\text{--}770 \text{ cm}^{-1}$ range. The spectrum of the triple unit cell, however, presents the emergence of new phonon modes at very low energy ($< 70 \text{ cm}^{-1}$).

We will thus now focus on the low-energy part of the phonon spectrum, below (70 cm^{-1}) the calculated cutoff energy for the phonons in a single unit cell.

IV. LOW-ENERGY EXCITATIONS

A. THz measurements

Extension to the lower energy of the infrared spectra was performed on the AILES beamline at SOLEIL on single crystals using a Helium pumped bolometer with the same experimental conditions as in Ref. [4]. Results are presented in Fig. 6. Sharp modes are observed between 54 and 62 cm^{-1} . Since they are very sharp and their spectral weight is small compared to the phonon modes above 70 cm^{-1} , we attribute them to localized defects inside the sample or at its surface. Their temperature dependence is plotted in Fig. 7 for two different polarizations of the THz wave. Clearly, the mode at 56 cm^{-1} splits below $T_P = 120 \text{ K}$, an indication that its local environment has lowered its symmetry. Such local defects act as a probe of crystallographic changes in the bulk crystal that occur below T_P .

At even lower energy, as previously published [4], a magnetoelectric excitation is observed below $T_P = 120 \text{ K}$. At 16 K for instance, this electroactive excitation occurs at 29 cm^{-1} and the magnetoactive one at 23 cm^{-1} . A signature of these excitations can also be found in Raman spectroscopy.

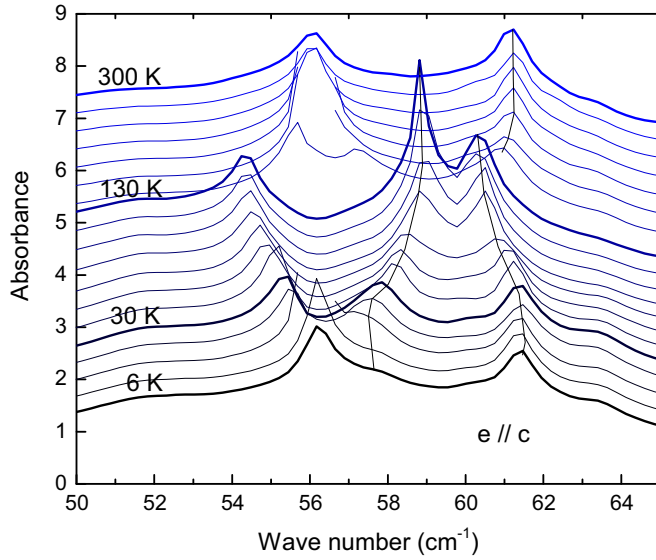


FIG. 6. (Color online) THz spectra for a single crystal in Y configuration in the energy range 50 to 65 cm^{-1} on the AILES beamline at SOLEIL.

B. Raman measurements

Thanks to our Raman optical setup, we could measure low-energy excitations in the 10 to 70 cm^{-1} range. The spectra for all polarization configurations in the Y crystal (back-scattering along the a axis) are shown on Fig. 8. To have a better understanding of the physical nature of these

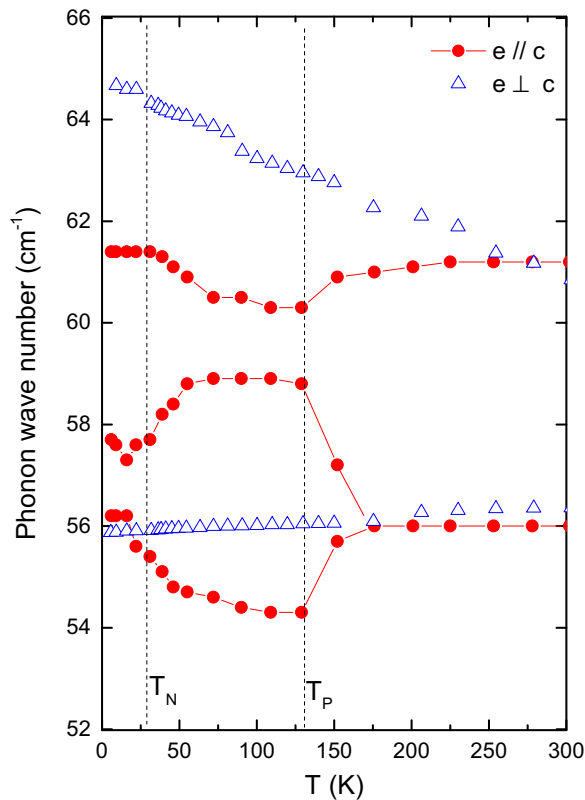


FIG. 7. (Color online) Phonon energy measured as a function of temperature for two directions of the THz polarization.

low-energy Raman modes, we also varied the temperature between 10 and 100 K, crossing the magnetic transition at $T_N = 27$ K. The spectra temperature dependence is reported in Fig. 9 for two different polarizations.

At 10 K (Fig. 8), an excitation around 12 cm^{-1} , (M), is always present whatever the polarization (with a slight shift), at the same energy as the magnon observed by THz spectroscopy (see Fig. 3 in Ref. [4]). We therefore assign it to a magnon. This is further confirmed by its temperature dependence [Fig. 9(a)]: as the temperature is increased, it shifts to lower energy and disappears above $T_N = 27$ K.

Apart from this magnon, other excitations are present: at 29.4 and 47 cm^{-1} for $E_i||c$ and $E_f||c$, and weaker modes are observed at around 45, 50, and 62 cm^{-1} for the other polarization. The mode at 29.4 cm^{-1} (EM) agrees very well with the electromagnetic excitation observed in Ref. [4]: at the same temperature, its electroactive part is observed at 29 cm^{-1} . It has been shown that its position does not change substantially with temperature but it disappears above $T_P = 120$ K. It is interpreted as a phonon mode associated to atomic rotations, occurring only below $T_P = 120$ K when a symmetry lowering occurs [4].

At even higher energy, other excitations are present: at 47 cm^{-1} for $E_i||c$ and $E_s||c$, around 40–50 and 62 cm^{-1}

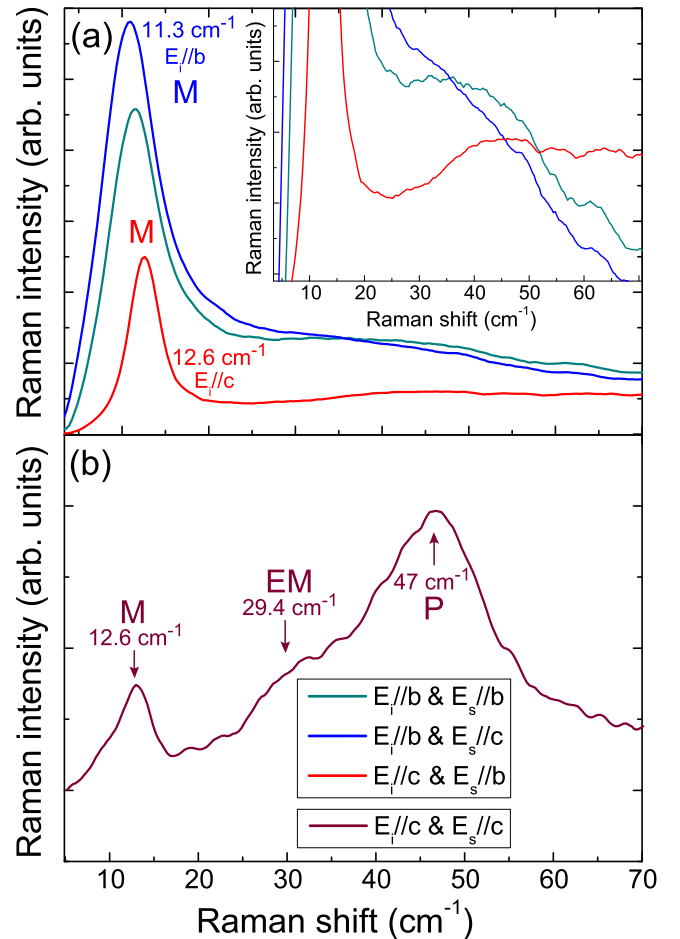


FIG. 8. (Color online) Low-energy Raman spectra obtained for different polarization configurations on the Y crystal at 10 K.

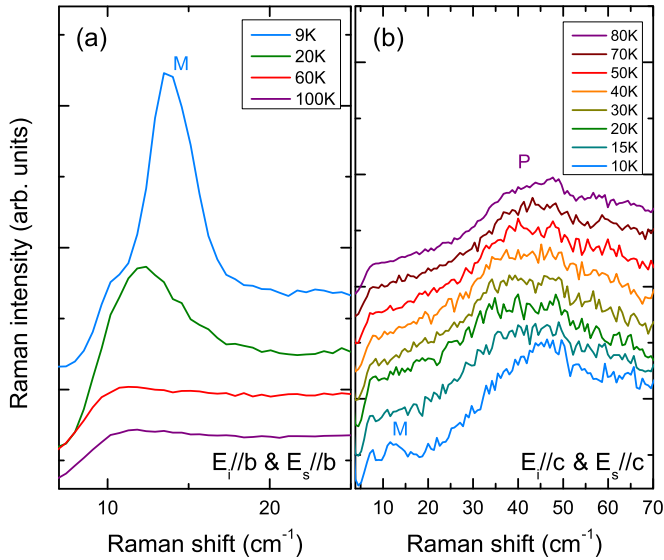


FIG. 9. (Color online) Low-energy Raman spectra on the Y sample for several temperatures taken with the electric field of the incident and scattered light, respectively, along the *b* axis (a) and the *c* axis (b).

for the other polarizations. Their temperature evolution is very similar to the electromagnon at 29.4 cm^{-1} : the excitation (P) at 42 cm^{-1} , for instance, remains at the same position up to 100 K [see Fig. 9(b)], while its intensity decreases substantially.

From all these low-energy measurements, we confirm that, below $T_P = 120 \text{ K}$, a symmetry breaking occurs, with several soft phonon modes emerging in the $25\text{--}65 \text{ cm}^{-1}$ energy range. This symmetry breaking is further evidenced through one narrow phonon mode, attributed to an impurity, responding to the local symmetry breaking and splits below T_P .

V. DISCUSSION AND CONCLUSION

From the comparison between IR, Raman, and theoretical phonons spectra, it is clear that the $P321$ space group assumed from x-ray scattering experiments [1,8] should be questioned. Our work shows that the most probable space group is $P1$, even if the symmetry breaking is expected to be weak. Indeed, in the $P321$ space group, not only many observed modes (13) cannot be assigned to the computed ones, but four modes (at 273 , 503 , 868 , and 884 cm^{-1}) detected in Raman scattering as belonging to the E irreducible representation can only be assigned to A_1 or A_2 computed modes. These discrepancies lead us to abandon the threefold axis and use rather $C2$ or $P1$ symmetries. The appearance of computed negative frequencies in the $C2$ space group suggests that the $C2$ symmetry is unstable and further symmetry breaking should take place, towards $P1$ symmetry. Nevertheless, for a large number of modes, the $P321$ selection rules are nearly respected, showing that the symmetry breaking remains weak. Indeed, using

the Bilbao Crystallographic server, one finds the maximum distance between the $P321$ and $P1$ groups to be only 0.0030 \AA and the computed structural lattice distortion estimated at 0.0001 .

Nevertheless, this point group symmetry lowering is clearly not sufficient to account for all the experimental observations: five modes in the $640\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ range remain unaccounted for within a simple unit cell. Since we excluded an impurity phase as the origin of these modes, one should thus break the translational symmetry and enlarge the unit cell. The calculated phonon spectra in supercells along the *c* direction do not, however, exhibit any sign of new modes in the desired energy range. The only remaining possibility is thus that these modes originate from an enlargement of the unit cell in the *ab* plane, an enlargement present even at room temperature.

At temperatures lower than $T_P = 120 \text{ K}$, we see additional low-energy ($<70 \text{ cm}^{-1}$) features in the phonon spectra suggesting a symmetry lowering. First-principles calculations in triple cells along the *c* axis exhibit new modes in this energy range. This result put into perspective with the fact that the magnetic unit under T_N is found to be a septuple unit cell along the *c* axis allows us to propose the following scenario: (i) at room temperature, the system crystallizes in the $P1$ group with an enlarged unit cell in the *ab* plane. (ii) At T_P , it undergoes a phase transition further increasing the unit cell along the *c* axis, most probably with an incommensurate vector. (iii) Then, at the magnetic transition, the latter locks to $c' = 7c$.

In this scenario, the compound can sustain a polarization, even at room temperature, both in the *ab* plane and along the *c* direction. Clearly, this polarization is expected to be faint and difficult to measure, as outlined by the weakness of the predicted symmetry breaking. Since electric domains are likely present, the observed polarization may vary from one sample to the other. At lower temperature, when the magnetic order sets in, a coupling mechanism may enhance the static polarization, which is further enhanced by a static magnetic field [5].

Finally, one should point out that the loss of symmetry at room temperature implies that the polar state is not induced by the set in of the magnetic order. The consequence is that such crystals can no more be considered as magnetically induced multiferroics and thus the origin of their magnetoelectric coupling should be revisited.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge J. Debray, J. Balay, and A. Hadj-Azzem for the powder and crystals preparation. S. de B. and L. C. acknowledge fruitful discussions with R. Ballou and V. Simonet. This work was supported by the French National Research Agency through projects ANR- DYMAGE, ANR- SUBRISSYME, and ANR-DYMMOS as well as the French General Directorate for Armament (DGA). First-principles calculations were done at the IDRIS and CRIHAN computer centers under projects Nos. 91842 and 2007013.

[1] K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche, R. Ballou, P. Lejay, and P. Bordet, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 247201 (2008).

[2] M. Loire *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 207201 (2011).

[3] V. Simonet, M. Loire, and R. Ballou, *Eur. Phys. J. Special Topics* **213**, 5 (2012).

- [4] L. Chaix *et al.*, [Phys. Rev. Lett.](#) **110**, 157208 (2013).
- [5] L. Chaix *et al.* (unpublished).
- [6] N. Lee, Y. Jai Choi, and S-W. Cheong, [Appl. Phys. Lett.](#) **104**, 072904 (2014).
- [7] C. Lee, E. Kan, H. Xiang, and M-H. Whangbo, [Chem. Mater.](#) **22**, 5290 (2010).
- [8] H. D. Zhou *et al.*, [Chem. Mater.](#) **21**, 156 (2009).
- [9] B. V. Mill', E. L. Belokoneva, and T. Fukuda, *Russian J. Inorg. Chem.* **43**, 1168 (1998).
- [10] A. D. Becke, [J. Chem. Phys.](#) **98**, 5648 (1993).
- [11] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco and M. Llunell, *CRYSTAL09 User's Manual* (University of Torino, Torino, 2009).
- [12] Fe, O, and Si: M. F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, and T. Bredow, [J. Comp. Chem.](#) **34**, 451 (2013); Ba: S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, and G. Borstel, [Comp. Mat. Science](#) **29**, 165 (2004); and Nb: S. Dall'Olio, R. Dovesi, and R. Resta, [Phys. Rev. B](#) **56**, 10105 (1997).
- [13] M. Hudl, Ph.D. thesis, Uppsala University, 2012.

Driving Spin Excitations by Hydrostatic Pressure in BiFeO₃

J. Buhot,^{1,*} C. Toulouse,¹ Y. Gallais,¹ A. Sacuto,¹ R. de Sousa,² D. Wang,³ L. Bellaiche,⁴ M. Bibes,⁵
A. Barthélémy,⁵ A. Forget,⁶ D. Colson,⁶ M. Cazayous,^{1,†} and M-A. Measson^{1,‡}

¹*Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, UMR 7162 CNRS, Université Paris Diderot,
Bâtiment Condorcet 75205 Paris Cedex 13, France*

²*Department of Physics and Astronomy, University of Victoria, Victoria, British Columbia, Canada, V8W 2Y2*

³*Electronic Materials Research Laboratory—Key Laboratory of the Ministry of Education,
and International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

⁴*Physics Department and Institute for Nanoscience and Engineering, University of Arkansas,
Fayetteville, Arkansas 72701, USA*

⁵*Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, 1 avenue Augustin Fresnel, Campus de l'Ecole Polytechnique,
F-91767 Palaiseau, France et Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France*

⁶*Service de Physique de l'Etat Condensé, CEA Saclay, IRAMIS, SPEC (CNRS URA 2464),
F-91191 Gif sur Yvette, France*

(Received 31 July 2015; published 23 December 2015)

Optical spectroscopy has been combined with computational and theoretical techniques to show how the spin dynamics in the model multiferroic BiFeO₃ responds to the application of hydrostatic pressure and its corresponding series of structural phase transitions from *R3c* to the *Pnma* phases. As pressure increases, multiple spin excitations associated with noncollinear cycloidal magnetism collapse into two excitations, which show jump discontinuities at some of the ensuing crystal phase transitions. The effective Hamiltonian approach provides information on the electrical polarization and structural changes of the oxygen octahedra through the successive structural phases. The extracted parameters are then used in a Ginzburg-Landau model to reproduce the evolution with pressure of the spin wave excitations observed at low energy, and we demonstrate that the structural phases and the magnetic anisotropy drive and control the spin excitations.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.267204

PACS numbers: 75.85.+t, 75.30.Ds, 75.50.Ee, 78.30.Hv

Multiferroic insulators have noncollinear magnetic order that drives ferroelectricity, and ferroelectric order that controls magnetism. This demonstrated cross-correlation between electric and magnetic effects shows great promise for the development of magnonic devices whose goal is to use magnetic excitations as a low energy substitute of conventional electronics [1–3]. The spin-lattice interaction plays a decisive role in mediating the combined ferroic properties of multiferroic materials. When induced by epitaxial mismatch or chemical substitutions, strain provides a handle for the complex interplay between magnetic and electronic properties and their coupling to structural distortions [4–6]. At present, the mechanisms linking spin excitation to structural deformation remain hardly accessible, whereas their fine control is highly desirable to build these new technologies.

Bismuth ferrite (BiFeO₃) plays an important role in multiferroics research, as it is one of the few materials that has coexisting ferroelectricity and magnetism at room temperature [7] with an unusual combination of properties such as large above band gap voltages [8], photovoltaic effect [9], and conductive domain walls [10]. At ambient pressure, it becomes ferroelectric below ≈ 1100 K, with one of the largest known electrical polarization (that is, $P = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Below 640 K, it exhibits an

antiferromagneticlike spiral of the cycloidal type with wave vector $Q_0 = 2\pi/64 \text{ nm}$ [11]. This spiral transforms into a canted homogenous antiferromagnetic state under epitaxial strain [4,6] or chemical doping [5]. Hydrostatic pressure is known to induce dramatic changes in BiFeO₃'s ferroelectricity and crystal structure. The large electric polarization either disappears or becomes weak above ≈ 5 GPa, and a total of six structural phase transitions have been observed up to 50 GPa [12,13].

In this Letter, we combine an advanced high-pressure technique ideally suited to probe simultaneously spin and phonon excitations with Landau-Ginzburg and effective Hamiltonian calculations to elucidate the coupling between spin excitations and structure in the prototypical multiferroic BiFeO₃. We determine how pressure-induced structural transitions drive the magnetic order from a noncollinear to a homogeneous magnetic state.

We performed Raman spectroscopy measurements on single crystals of bulk BiFeO₃ under hydrostatic pressure up to 12 GPa in a membrane diamond anvil cell. We have developed an original optical experimental setup in order to track low energy excitations down to 7 cm^{-1} under extreme conditions [14]. We have thus been able to follow simultaneously the phonon modes and the magnetic excitations under a broad range of hydrostatic pressure.

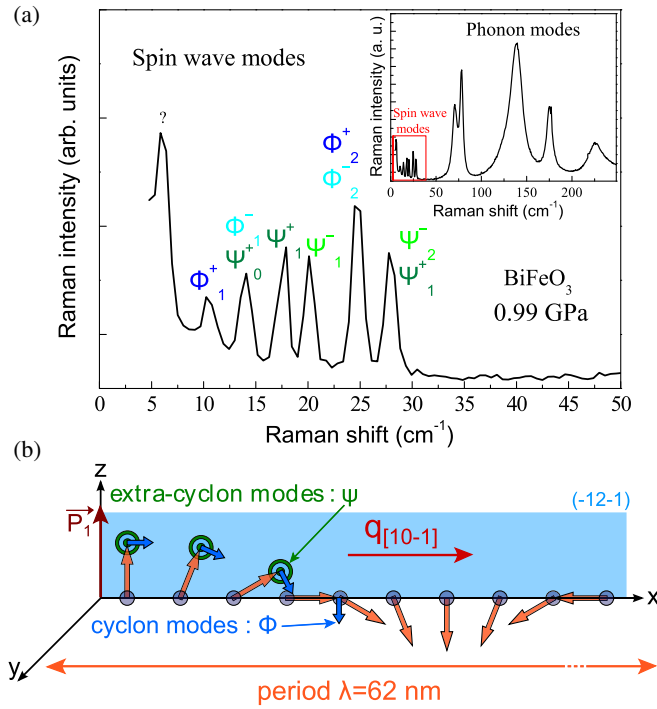


FIG. 1 (color online). (a) Raman spectrum of spin wave excitation modes at low energy in BiFeO_3 under 0.99 GPa and at 300 K. The assignment of these spin excitation modes is in agreement with Refs. [20,21] (note that this revises our original mode attribution [22]). The first spin wave excitation peak at 7 cm^{-1} (denoted by “?”) has not been assigned (see text). Inset: Large energy scale Raman spectrum of phonon modes. (b) Magnetic incommensurate cycloid in BiFeO_3 and the two sets of spin wave excitations ϕ and ψ as in-plane cyclon and extracyclon modes, respectively. The electrical polarization vector \mathbf{P} is along [111] and the cycloid propagating along $[1,0,-1]$ lies in the $(-1,2,-1)$ plane.

Figure 1(a) shows the phonon modes and the spin excitations measured at low pressure. The frequency and the optical selection rules of the phonon modes are characteristic of the rhombohedral ($R3c$) phase [23]. The series of narrow peaks (with linewidth $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) in Fig. 1(a) are the fingerprint of the cycloidal spin excitations at zero wave vector [22]. The spin excitations in BiFeO_3 can be decomposed into cyclon (ϕ_n) and extracyclon (ψ_n) modes, corresponding to oscillations in and out of the cycloid plane, respectively [Fig. 1(b)] [22,24,25]. The first spin wave excitation peak at 7 cm^{-1} has not been assigned because it can either be attributed to the Φ_0^+ mode or can result from small domains in the sample with weak magnetization [26].

As indicated by the change in the phonon modes [see Fig. 2(a) and in [14]], we observe four structural transitions occurring at about 3.5, 5.5, 7.75, and 11 GPa, from a rhombohedral ($R3c$) to an orthorhombic ($Pnma$) phase through three orthorhombic structures (O_1 , O_2 , O_3), in agreement with previous high energy Raman scattering and x-ray studies [12]. Thanks to our observation of the new phonon modes occurring below 100 cm^{-1} , all structural

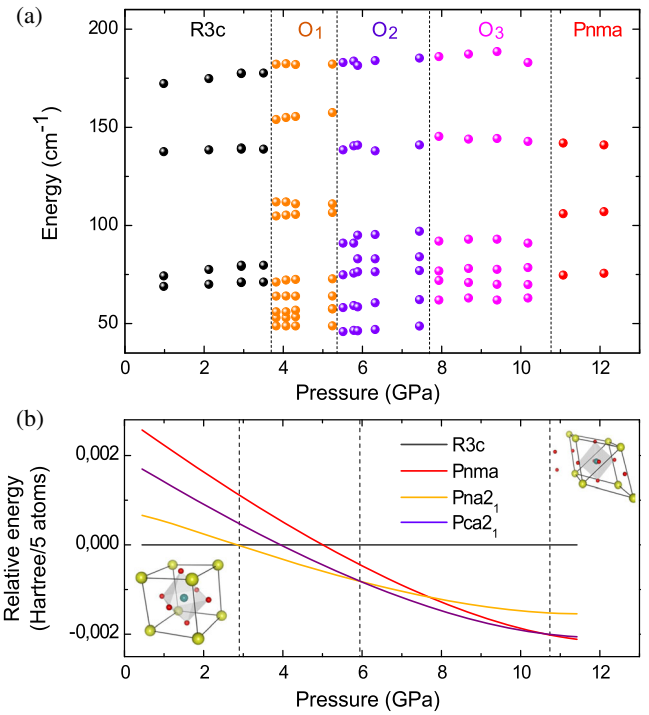


FIG. 2 (color online). (a) Evolution of the energies of selected phonon modes in the $40\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ range. Several modes appear or disappear at the structural transitions. (b) Effective Hamiltonian simulations of the structure: the plotted lines correspond to the enthalpies of four different structures as a function of pressure, relative to the enthalpy of the $R3c$ phase. As the pressure increases, we observe the sequence of phase transitions $R3c \rightarrow Pna2_1 \rightarrow Pca2_1 \rightarrow Pnma$.

transitions can be tracked, especially the transitions between the O_2 and O_3 phases.

To support the structural description of BiFeO_3 under pressure, we performed a theoretical study of the crystalline structure using the effective Hamiltonian approach developed in Refs. [27,28]. As shown in Fig. 2(b), at low pressure the crystalline structure is rhombohedral and belongs to the $R3c$ space group; when the pressure increases, we find several transitions towards orthorhombic structures with complex oxygen octahedra tilts belonging to the space groups $Pna2_1$ and $Pca2_1$. These complex structures belong to the family of nanotwin phases predicted in Ref. [28] that have energies close to those of the $R3c$ and $Pnma$ states. Finally, at the highest pressures, theory predicts a transition to the orthorhombic structure belonging to the $Pnma$ space group. One can thus notice that all but one of the measured structural phases are reproduced in the calculations. This missing phase is likely another intermediate and stable nanotwin configuration that may have a slightly higher enthalpy in the present effective Hamiltonian calculations. This theoretical study also provides information on the electrical polarization and structural changes of the oxygen octahedra through the successive structural phases. These extracted parameters will be shown to be crucial to

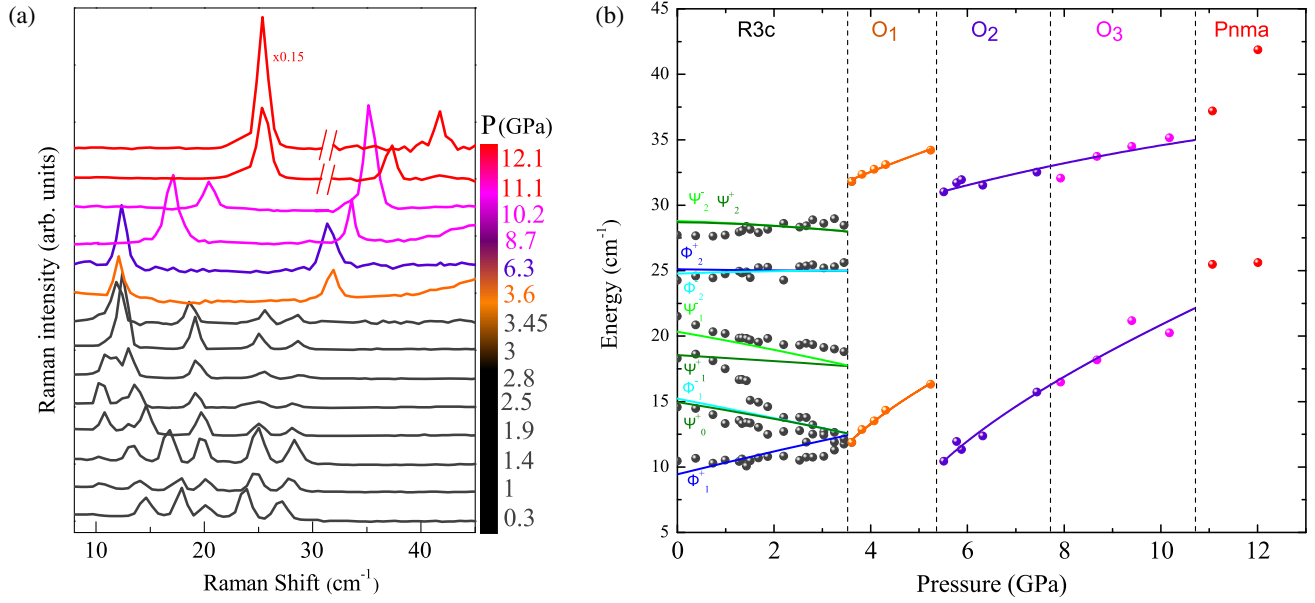


FIG. 3 (color online). (a) Low energy part of some of the Raman spectra showing the behavior of the magnetic excitations under pressure. (b) Energy of the spin wave excitations in BiFeO₃ from 0 to 12 GPa reported as a function of pressure. Lines are fits using our theoretical model (see text) and some structural parameters obtained from computations. Vertical dash lines mark the four structural transitions.

reproduce the evolution with pressure of the spin wave excitations observed at low energy.

Figure 3(a) shows the low-energy part of the Raman spectra obtained at different pressures, and Fig. 3(b) depicts the corresponding spin excitation energies as a function of the applied pressure. At low pressure, below the first structural transition at 3.5 GPa, we observe that some spin excitations harden while others soften with a clear tendency for the three lowest energy modes to merge towards 12 cm⁻¹. Otherwise, the width of these peaks remains constant under pressure, which indicates good hydrostaticity. Above 3.5 GPa, the crystal structure enters the first orthorhombic phase and only two spin excitations are observed, signaling the sudden disappearance of the spin cycloid at the first structural transition. The presence of two spin excitations in the O₁ phase shows that in this pressure range, BiFeO₃'s magnetic order is a simple two-sublattice antiferromagnet. The spin excitations harden as the pressure increases. A jump discontinuity is observed at the O₁-to-O₂ phase transition, whereas the hardening is continuous through the O₂-to-O₃ phase transition.

In order to describe these results, we propose a modified model for the coupling between magnetism and ferroelectricity in BiFeO₃ [27,29]

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,\delta} \{ JS_i \cdot S_{i+\delta} + [C(\mathbf{u}_i \times \boldsymbol{\delta}) + D(\boldsymbol{\omega}_i - \boldsymbol{\omega}_{i+\delta})] \cdot S_i \times S_{i+\delta} \} - K \sum_i (\mathbf{u}_i \cdot S_i)^2, \quad (1)$$

with the sum running over all sites i of the pseudo-cubic lattice formed by the Fe³⁺ ions, with $\boldsymbol{\delta}$ being the unit vector

linking each site to its six nearest neighbors. The vector S_i describes the Fe³⁺ spin at site i , while the vectors \mathbf{u}_i and $\boldsymbol{\omega}_i$ represent structural distortions around this site. More precisely and as schematized in Fig. 4, \mathbf{u}_i is the local mode describing the electric dipole moment at site i (the ionic contribution to the electrical polarization \mathbf{P} is proportional to $\langle \mathbf{u}_i \rangle$), and $\boldsymbol{\omega}_i$ is a pseudovector describing oxygen octahedra tilting at site i (the direction of $\boldsymbol{\omega}_i$ is the axis about which the oxygen octahedron of site i tilts, while its magnitude is the value of the angle associated with such tilt [30]).

All interaction energies in Eq. (1) are expected to be pressure dependent. The exchange interaction $J > 0$ is known to scale inversely proportional to the tenth power of the distance between the Fe spins [31]. As a result, in each structural phase J will increase linearly with pressure with the derivative dependent on the Fe-O-Fe angle in addition to the Fe-Fe distance [12]. The pressure dependence of the other model parameters is not known. The parameter C is the spin-current interaction responsible for cycloidal order in BiFeO₃, and the parameter D leads to spin canting and weak ferromagnetism [27,32]. Both C and $D \propto \eta_{SO} J$, with η_{SO} being the spin-orbit energy splitting of the heaviest lattice ion, Bi³⁺. Finally, the last term of Eq. (1) models single ion anisotropy, with the anisotropy axis pointing along the local mode vector \mathbf{u}_i , with $K \propto \eta_{SO}^2$ as shown in a microscopic calculation [29].

At ambient pressure and room temperature, BiFeO₃ has the *R3c* structure with the same local mode \mathbf{u} at all sites i , pointing along [111] and giving rise to \mathbf{P} . In addition, the oxygen octahedra adopts an antiferrodistortive order, with $\boldsymbol{\omega}_i = \boldsymbol{\omega}_{AFD}/2$ in one sublattice and $\boldsymbol{\omega}_{i+\delta} = -\boldsymbol{\omega}_{AFD}/2$ in the

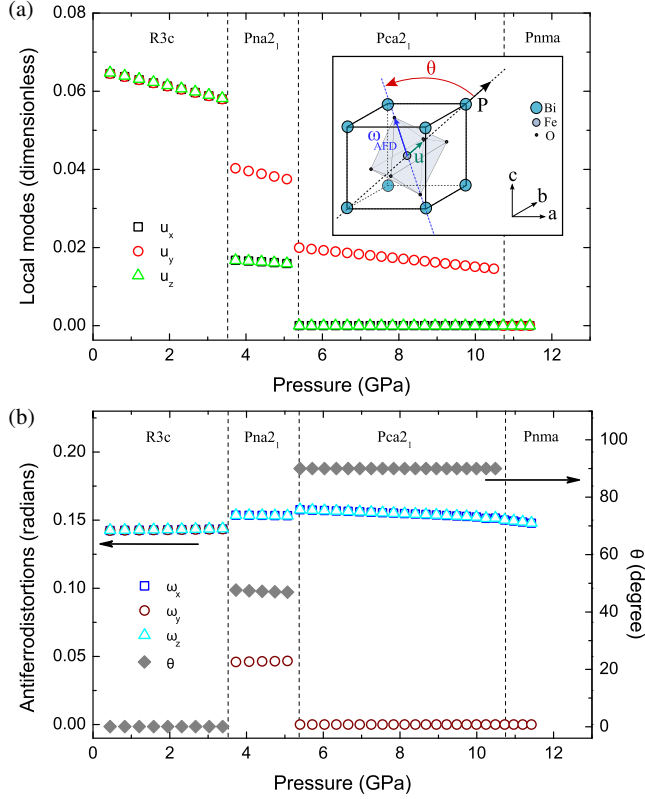


FIG. 4 (color online). (a) Calculated average local mode $\langle u \rangle$ (directly proportional to \mathbf{P}) for each phase as a function of pressure. Inset: schematic representation of the local mode \mathbf{u} , the polarization \mathbf{P} , and the antiferrodistortive vector ω_{AFD} describing the tilting of BiFeO₃'s oxygen octahedra in the pseudo-cubic structure of BiFeO₃. The Dzyaloshinskii-Moryia interaction vector points along ω_{AFD} . (b) Calculated antiferrodistortive vector ω_{AFD} (left scale) and the θ angle between $\langle \mathbf{u} \rangle$ and ω_{AFD} (right scale) as a function of pressure.

other, with ω_{AFD} also pointing along [111]. This structural configuration combined with Eq. (1) gives rise to the magnetic cycloidal order shown in Fig. 1(b). When the effective anisotropy

$$K_{\text{eff}} = Ku^2 - \frac{D^2 \omega_{\text{AFD}}^2}{12J} \quad (2)$$

is positive, the ground state of Eq. (1) is an anharmonic cycloid, with spin excitations splitting into waves of even (+) and odd (−) symmetry with respect to space inversion along the cycloid wave vector \mathbf{Q} [14]. This splitting is found to be essential to describing the modes [20,21,33]; for example, at ambient pressure, the ϕ_1^\pm modes are split by 5.5 cm^{−1} [21]. From our model calculations, we expect the evolution with pressure of the split modes to track the pressure dependence of J , u , and ω_{AFD} [14].

Our effective Hamiltonian calculations predict that u decreases with increasing pressure and ω_{AFD} remains nearly constant in each phase (Fig. 4), as consistent with the known fact that (small) pressure typically reduces ferroelectricity [34]. These changes under hydrostatic pressure are in general

quite different from the structural changes under chemical pressure observed in the rare earth manganite series [31]. In Fig. 3(b), the pressure trend of the spin excitations is well reproduced by our simple two parameters model. Only one of them depends on pressure [14].

With pressures above about 3.5 GPa, a structural phase transition has occurred, and only two spin excitations with frequencies to be denoted by ω_{high} and ω_{low} are observed. Equation (1) predicts a transition to a (canted) homogeneous antiferromagnet when

$$\frac{\pi^2}{8} < \frac{J|K_{\text{eff}}|}{(Cu)^2} \propto \left| \frac{1}{J} - \frac{\omega_{\text{AFD}}^2}{u^2} \right|, \quad (3)$$

so we infer that either J decreases or ω_{AFD}/u increases during the transition $R3c \rightarrow O_1$. Both behaviors are consistent with our effective Hamiltonian calculations. Obviously, if P becomes zero right at the O_1 phase boundary, a transition towards a homogeneous antiferromagnetic state would appear associated with a single spin waves peak. This scenario is inconsistent with the measurements and the structural calculations. Indeed, u is not zero in the nanotwin phases as evidenced in Fig. 4(a). We combine the two theoretical models to reproduce the spin wave excitations in the orthorhombic phases. Equation (1) is able to explain the observed magnon data provided that two conditions are satisfied: $K < 0$ and $\theta \neq 0$, where θ is the angle between $\langle \mathbf{u} \rangle$ and ω_{AFD} shown in Fig. 4. Only under these two conditions do we get $\omega_{\text{high}} > \sqrt{2}\omega_{\text{low}}$ with $\omega_{\text{low}} > 0$ as observed experimentally in the homogeneous magnetic phases.

Turning again to our effective Hamiltonian calculations, we see that θ becomes nonzero only after the transition $R3c \rightarrow Pna2_1$, and that θ has a jump discontinuity in the transition $Pna2_1 \rightarrow Pca2_1$ (Fig. 4). We do not define θ for the nonpolar phase $Pnma$. Using the effective Hamiltonian calculations of θ for $Pna2_1$ and $Pca2_1$ to model magnons in the O_1 and $O_2 - O_3$ phases, respectively, we are able to reproduce the pressure dependence of the two spin wave excitations in the O_1 , O_2 , and O_3 [Fig. 3(b)]. Therefore, the jumps observed at the $R3c \rightarrow Pna2_1$ (O_1) and the $Pna2_1$ (O_1) $\rightarrow Pca2_1$ (O_2) structural transitions are directly linked to θ .

In the $Pnma$ phase, we observe two modes at 25 cm^{−1} and ~40 cm^{−1} [Fig 3(a)]. The first one has quite large spectral weight (10 times larger than all other magnon peaks), and does not seem to change frequency with increasing pressure. The second peak is quite similar to the magnon peaks in other phases. It may be that these first and second peaks are related to the so-called $X5^+$ and $R5^+$ antipolar modes known to occur in the nonpolar $Pnma$ phase [35,36]. Future work is needed to verify such hypothesis because the model of Eqs. (1)–(3) is presently developed to understand results of the polar $R3c$, O_1 , O_2 , and O_3 phases.

In summary, via the combination of original Raman scattering experiment and computational and theoretical techniques, we report the magnetic excitations of BiFeO₃

as a function of pressure up to 12 GPa, showing for the first time that the material undergoes a series of magnetic phase transitions linked to structural changes. As pressure increases above 3.5 GPa, the noncollinear cycloidal magnetism transforms into a canted homogeneous antiferromagnet. At the ensuing crystal phase transitions at 5.5, 7.75, and 11 GPa, the two remaining spin excitations show jump discontinuities. The effective Hamiltonian approach provides information on the electrical polarization and structural changes of the oxygen octahedra through the successive structural phases. The extracted parameters are then used in a Ginzburg-Landau model to reproduce the evolution with pressure of the spin wave excitations observed at low energy in all of the structural phases. We demonstrate that the structural phases and the magnetic anisotropy drive and control the spin excitations. Pressure reveals several hitherto unexplored regimes in the prototypical multiferroic BiFeO₃ and can help stabilize unstable structural distortions leading to promising novel metastable phases. The control of the crystallographic lattice by ultrafast optical excitations may result in high-speed magnonic devices thanks to the simultaneous coherent driving of both lattice and magnetic excitations between different ferroelectric and magnetic phases.

C. T., J. B., M.-A. M., and M. C. would like to acknowledge support from the French National Research Agency (ANR) through DYMMOS and PRINCESS projects and the General Directorate for Armament (DGA). This work was supported by the Labex SEAM (Grant 262 No. ANR-11-IDEX-0005-02). J. B. and M.-A. M. thank P. Munsch and G. Le Marchand for high-pressure technical support (IMPMC, UPMC, Paris 6). R. d. S. acknowledges support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, through its Discovery program. D. W. and L. B. thank the support of the Air Force Office of Scientific Research under Grant No. FA9550-16-1-0065.

*Present address: High Field Magnet Laboratory, Institute for Molecules and Materials, Radboud University Nijmegen, Toernooiveld 7, 6525 ED Nijmegen, The Netherlands.

†Corresponding author.

maximilien.cazayous@univ-paris-diderot.fr

*Corresponding author.

marie-aude.measson@univ-paris-diderot.fr

- [1] P. Rovillain, R. de Sousa, Y. Gallais, A. Sacuto, M. A. Méasson, D. Colson, A. Forget, M. Bibes, A. Barthélémy, and M. Cazayous, *Nat. Mater.* **9**, 975 (2010).
- [2] Y. Kajiwara *et al.*, *Nature (London)* **464**, 262 (2010).
- [3] S. O. Demokritov and A. N. Slavin, *Magnonics: From Fundamentals to Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 2013).
- [4] F. Bai, J. Wang, M. Wuttig, J. Li, N. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032511 (2005).
- [5] V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, J. M. Vieira, L. Jian, A. L. Kholkin, A. M. L. Lopes, Y. G. Pogorelov, J. P. Araujo, and M. Maglione, *J. Appl. Phys.* **103**, 024105 (2008).
- [6] D. Sando *et al.*, *Nat. Mater.* **12**, 641 (2013).
- [7] G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [8] S. Y. Yang *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 143 (2010).
- [9] M. Alexe and D. Hesse, *Nat. Commun.* **2**, 256 (2011).
- [10] J. Seidel, D. Fu, S.-Y. Yang, E. Alarcón-Lladó, J. Wu, R. Ramesh, and J. W. Ager, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 126805 (2011).
- [11] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [12] M. Guennou, P. Bouvier, G. S. Chen, B. Dkhil, R. Haumont, G. Garbarino, and J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **84**, 174107 (2011).
- [13] S. Gómez-Salces, F. Aguado, F. Rodríguez, R. Valiente, J. González, R. Haumont, and J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **85**, 144109 (2012).
- [14] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.115.267204>, which includes Refs. [15–19], for details about experimental, computational and methodological techniques and results.
- [15] W. Zhong, D. Vanderbilt, and K. M. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1861 (1994).
- [16] W. Zhong, D. Vanderbilt, and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **52**, 6301 (1995).
- [17] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **71**, 014113 (2005).
- [18] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, *J. Phys. C* **13**, 1931 (1980).
- [19] D. Albrecht, S. Lisenkov, W. Ren, D. Rahmedov, I. A. Kornev, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. B* **81**, 140401 (2010).
- [20] R. S. Fishman, J. T. Haraldsen, N. Furukawa, and S. Miyahara, *Phys. Rev. B* **87**, 134416 (2013).
- [21] U. Nagel, R. S. Fishman, T. Katuwal, H. Engelkamp, D. Talbayev, H. T. Yi, S.-W. Cheong, and T. Rõöm, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 257201 (2013).
- [22] M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle, and D. Colson, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037601 (2008).
- [23] C. Beekman, A. A. Reijnders, Y. S. Oh, S. W. Cheong, and K. S. Burch, *Phys. Rev. B* **86**, 020403(R) (2012).
- [24] R. de Sousa and J. E. Moore, *Phys. Rev. B* **77**, 012406 (2008).
- [25] M. K. Singh, R. Katiyar, and J. F. Scott, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 252203 (2008).
- [26] D. Wang, J. Weerasinghe, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067203 (2012).
- [27] D. Rahmedov, D. Wang, J. Íñiguez, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037207 (2012).
- [28] S. Prosandeev, D. Wang, W. Ren, J. Íñiguez, and L. Bellaiche, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 234 (2013).
- [29] R. de Sousa, M. Allen, and M. Cazayous, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 267202 (2013).
- [30] I. A. Kornev, L. Bellaiche, P. E. Janolin, B. Dkhil, and E. Suard, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157601 (2006).
- [31] L. E. Gontchar and A. E. Nikiforov, *Phys. Rev. B* **66**, 014437 (2002).
- [32] R. de Sousa, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **8813**, 88131L (2013).
- [33] D. Talbayev, S. A. Trugman, S. Lee, H. T. Yi, S.-W. Cheong, and A. J. Taylor, *Phys. Rev. B* **83**, 094403 (2011).
- [34] I. A. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier, P.-E. Janolin, B. Dkhil, and J. Kreisel, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196804 (2005).
- [35] L. Bellaiche and J. Íñiguez, *Phys. Rev. B* **88**, 014104 (2013).
- [36] O. Diéguez, O. E. Gonzalez-Vazquez, J. C. Wojdel, and J. Íñiguez, *Phys. Rev. B* **83**, 094105 (2011).

Titre : Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman.

Mots clés : matériaux multiferroïques, cristaux, magnétisme, ferroélectricité, couplages, spectroscopie Raman

Résumé : Les matériaux multiferroïques sont des composés dans lesquels des ordres magnétiques, électriques et élastiques peuvent coexister au sein d'une même phase. Ces ordres peuvent être couplés entre eux et l'étude de ces couplages permet de mieux comprendre les mécanismes à l'œuvre dans les diagrammes de phase complexes de ces matériaux. Cette thèse porte sur l'étude de différents composés multiferroïques par spectroscopie Raman.

Dans la ferrite de bismuth (BiFeO_3), l'effet de la contrainte sur le magnétisme, aussi bien sur les films minces (par contrainte épitaxiale) que dans le composé massif (par pression hydrostatique) est étudié en détail. Cette thèse présente également une étude des excitations hybrides magnéto-électriques (électromagnons) dans les composés de type II à forte polarisation ferroélectrique comme $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ et TbMnO_3 . En outre, les modes de phonons ainsi que les excitations de basses énergies ont été étudiés (notamment sous champ magnétique) dans des composés au magnétisme frustré comme h-YMnO_3 , h-YbMnO_3 et dans le langasite de fer au niobium $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Title : Multiferroic materials : structure, orders et couplings. A Raman spectroscopy study.

Keywords : multiferroic materials, crystals, magnetism, ferroelectricity, couplings, Raman spectroscopy

Abstract : Multiferroic materials are compounds that exhibit at least two coexisting ferroic orders (magnetic, electric or elastic) in a same phase. These orders can be coupled together and the study of these couplings yields a better understanding of the mechanisms at stake in these compounds. This PhD thesis deals with the study of several different multiferroic materials by the mean of Raman spectroscopy.

In bismuth ferrite (BiFeO_3), the effect of the strain on the magnetism, both in thin films (epitaxial strain) and bulk samples (hydrostatic pressure), is investigated here in details. This thesis presents in addition a study of hybrid magnetoelectric excitations (electromagnons) in type II multiferroic compounds with high ferroelectric polarization such as $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ and TbMnO_3 . Furthermore, phonon modes and magnetic excitations have also been studied (especially under magnetic field) in magnetically frustrated multiferroic compounds such as h-YMnO_3 , h-YbMnO_3 and in the iron langasite with niobium $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.